

УДК 541.64:532.77

## НЕСТАБИЛЬНОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ КАТИОННЫХ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛАМИДА

Кленина О. В., Фомина В. И., Кленин В. И.,  
Автюсиян П. К., Медведев Г. Н., Кленин С. И.,  
Быкова Е. Н., Миловская Е. Е.

Методом вискозиметрии изучена нестабильность во времени водных растворов кационных сополимеров акриламида. Эффект старения проявляется в большей степени для растворов меньшей концентрации и для сополимеров с большим содержанием акриламидных звеньев. Введение  $\text{NaNO}_3$  в свежеприготовленные водные растворы сополимеров стабилизирует вязкость системы. Неизменность вязкости разбавленных растворов сополимеров в 1 M  $\text{NaNO}_3$ , полученных из водных растворов на разных этапах старения, исключает деструкционный механизм их нестабильности.

В последние годы водорастворимые полимерные флокулянты широко применяют в различных отраслях народного хозяйства. Одна из важнейших областей применения — очистка питьевых и сточных вод. Анализ литературных и патентных данных свидетельствует о том, что в этой области главная роль принадлежит полиакриламиду (ПАА) и ионогенным сополимерам акриламида. Можно выделить ряд факторов, способствующих тому, что полимеры именно этого класса нашли в проблеме очистки питьевых и сточных вод наибольшее применение. К ним относятся нетоксичность ПАА, возможность проведения синтеза ПАА наиболее доступным и изученным в настоящее время способом радикальной полимеризации, возможность путем несложных химических реакций трансформировать ПАА в анионные или катионные флокулянты, уникальная способность акриламида образовывать полимеры с очень высокой ММ.

Как показывает практика, эффективность флокулирующего действия полимера зависит от его химической природы, ММ, величины и знака заряда и др., однако научные основы применения полимерных флокулянтов разработаны совершенно недостаточно.

Нерешенной проблемой, привлекающей внимание многих исследователей, является вопрос о так называемом старении водных растворов ПАА и его производных [1—7]. Под старением понимают нестабильность свойств этих растворов во времени, наиболее ярко проявляющуюся в снижении их вязкости и флокулирующей способности. Ряд авторов наблюдали помутнение растворов при хранении [5, 6]. Старению подвержены растворы как промышленных, так и тщательно очищенных лабораторных образцов [6]. Процесс старения протекает с постепенным затуханием в течение нескольких дней или недель при комнатной температуре в покоящемся растворе [2, 6, 7].

Одни исследователи склонны объяснить снижение вязкости растворов ПАА во времени разрывом основной цепи под влиянием тех или иных причин [3—5], другие — агрегативными явлениями [1, 2]. В работах [6, 7] предлагается связать механизм старения растворов с проходящим во времени конформационным переходом макромолекул ПАА и гидролизованного ПАА (ГПАА) от более вытянутых и жестких к более гибким и компактным конформациям в результате медленной перестройки системы водородных связей. Все эти объяснения носят характер гипотез, ни одна из которых в настоящее время не может считаться достаточно обоснован-

ной. Не исключена возможность, что в разных случаях действуют разные причины. Именно этим, по-видимому, объясняется различие в эффективности применения тех или иных стабилизирующих добавок [5, 6].

Для решения проблемы старения водных растворов ПАА и его производных требуется накопление новых экспериментальных данных. Цель настоящей работы — систематическое исследование нестабильности водных растворов кационных сополимеров акриламида вискозиметрическим методом.

Характеристика образцов

Образец, №	Низкомолекулярный анион	Содержание звеньев акриламида, %	$[\eta]$ , дл/г (1 M NaNO <sub>3</sub> , 30°)	$\text{ММ} \cdot 10^{-6}$ (0,5 M NaNO <sub>3</sub> )
1	CH <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	60	6,2	2,45
2	Cl <sup>-</sup>	30	4,5	2,10
3	Cl <sup>-</sup>	10	4,8	3,37

Исследуемые образцы 1–3 (таблица) являются сополимерами акриламида и N,N-диметиламиноэтилметакрилата, алкилированного диметилсульфатом (образец 1) или метилхлоридом (образцы 2, 3). Содержание ионогенных звеньев находили методом коллоидного титрования [8]. ММ сополимеров определяли методом седиментации и диффузии. Вязкость водных растворов измеряли при 30° в вискозиметре Уббелоде по общепринятой методике [9]. Растворы приготавливали при комнатной температуре перемешиванием системы магнитной мешалкой. Затем растворы фильтровали через фильтр Шотта № 1 без давления и концентрацию контролировали по выпариванию. Учитывая нестабильность растворов, во всех случаях строго соблюдали режим приготовления растворов и время до начала измерений. Водно-солевой раствор полимера получали из водного, добавляя к нему соответствующее количество раствора NaNO<sub>3</sub>.

Из свежеприготовленного водного раствора концентрации 0,2 г/дл разбавлением получали растворы меньших концентраций, вязкость которых измеряли через определенные промежутки времени.

Результаты измерений представлены на рис. 1. Для наглядности на оси ординат отложены относительные значения чисел вязкости  $A = (\eta_{\text{уд}}/c)_t / (\eta_{\text{уд}}/c)_0$ , где  $(\eta_{\text{уд}}/c)_t$  — число вязкости раствора в момент времени  $t$ ;  $(\eta_{\text{уд}}/c)_0$  — число вязкости в начальный момент времени. Вязкость растворов исследованных образцов при всех концентрациях довольно быстро убывает вначале, а затем наступает период, когда вязкость изменяется медленно или достигает практически постоянного значения. Аналогичный характер изменения вязкости во времени наблюдали для водных растворов ПАА и ГПАА [2, 6, 7]. Это, по-видимому, дает некоторые основания предполагать единую природу их старения. Представленные данные показывают, что с уменьшением концентрации растворов скорость падения относительного числа вязкости на первом этапе старения и общее изменение этой величины увеличиваются, т. е. более разбавленные растворы оказываются нестабильными в большей степени. Вероятно, более высокая вязкость замедляет перестройку структуры концентрированных растворов. Отсюда следует практический важный вывод о том, что в случае необходимости целесообразно хранить растворы достаточно высокой концентрации.

Далее, обращает на себя внимание тот факт, что большую нестабильность во времени проявляют водные растворы образцов с большим содержанием акриламидных звеньев. Это ясно видно из сравнения кривых на рис. 1, отвечающих одной и той же концентрации полимера в растворе 0,023 и 0,009 г/дл. Так, число вязкости растворов 0,009 г/дл образцов 1–3, содержащих 60, 30 и 10% акриламидных звеньев, уменьшается за 7 сут на 90, 50 и 12% соответственно. Это и общий характер кинетики старения растворов ПАА и анионных и катионных сополимеров акриламида наводят на мысль о том, что за нестабильность растворов отвечают главным образом звенья акриламида.

В литературе приведены сведения о том, что добавки некоторых веществ, в частности солей одновалентных металлов в водные растворы ПАА и его производных, снижают эффект старения [5]. Было изучено влияние соли NaNO<sub>3</sub> на вязкость растворов катионных сополимеров акрил-

амида. На рис. 2 приведены кинетические зависимости  $\eta_{уд}/c$  водных и водно-солевых растворов образцов 1 и 3 концентрации 0,045 и 0,047 г/дл соответственно при различной концентрации  $\text{NaNO}_3$ . Эти растворы получали из свежеприготовленного водного раствора концентрации 0,2 г/дл и далее хранили в соответствующей водно-солевой среде. Видно, что достаточно высокая концентрация соли оказывает стабилизирующую действие на систему. Величина  $\eta_{уд}/c$  образца 3 не зависит от времени уже в 0,01 M растворе  $\text{NaNO}_3$ ; для образца 1 при этой концентрации соли стабильность раствора не достигается. Измерения  $\eta_{уд}/c$  во времени всех образцов в 1 M растворе соли при  $0,02 \text{ г/дл} \leq c \leq 0,1 \text{ г/дл}$  показали стабильность этой величины.

Эксперименты по изучению действия добавок солей на стабильность водных растворов ионогенных производных ПАА могут дать некоторую

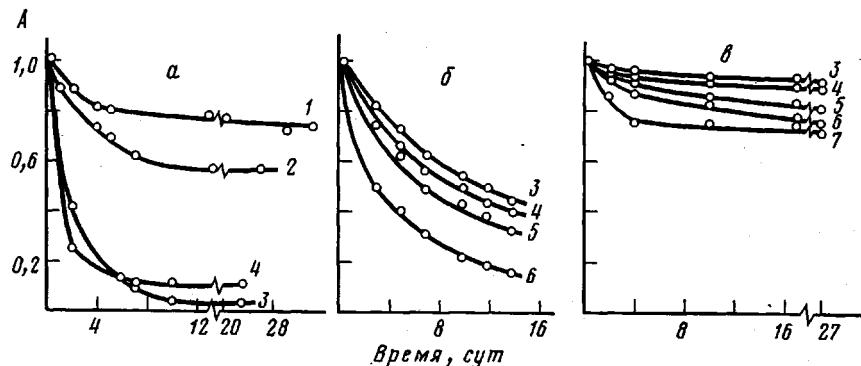


Рис. 1. Кинетические зависимости изменения относительного числа вязкости растворов образцов 1 (а), 2 (б) и 3 (в) концентрации 0,094 (1), 0,045 (2), 0,023 (3), 0,014 (4), 0,009 (5), 0,0047 (6) и 0,0023 г/дл (7)

информацию о природе старения, но как стабилизаторы соли, по-видимому, не найдут применения на практике, так как они, сильно уменьшая электростатические взаимодействия, поджимают клубки, снижают вязкость системы и лишают тем самым полиэлектролиты их основных преимуществ.

Следующая серия экспериментов была поставлена таким образом, что растворы сополимеров акриламида приготавливали и хранили в водной среде, но на разных этапах старения перед измерением вязкости в них добавляли  $\text{NaNO}_3$ . Измерили предельное число вязкости  $[\eta]$  образцов 1 и 3 в 1 M  $\text{NaNO}_3$  в процессе хранения водных растворов концентрации 0,2 г/дл. Первую концентрацию 0,1 г/дл для измерения  $\eta_{уд}/c$  получали сливанием равных объемов водного раствора полимера и 2 M  $\text{NaNO}_3$ , далее разбавление проводили 1 M раствором соли. Оказалось, что  $[\eta]$  этих растворов, по крайней мере, в течение трех недель остается неизменной. Это означает, что в данном случае уменьшение вязкости водных растворов не связано с деструкцией макромолекул.

Так как в более разбавленных водных растворах эффект старения проявляется ярче, представляло интерес провести подобные эксперименты при хранении растворов меньшей концентрации. С этой целью измерили  $\eta_{уд}/c$  водно-солевых растворов (1 M  $\text{NaNO}_3$ ) образца 1 концентрации 0,02 г/дл, полученных из хранившихся водных растворов ( $c=0,041$  и  $0,021$  г/дл). Минимальная концентрация полимера (0,02 г/дл) определялась возможностью достаточно точно измерения вязкости в водно-солевой среде. К водному раствору концентрации 0,021 г/дл перед измерением добавляли соответствующее количество соли в сухом виде. Рис. 3 показывает, что в то время как  $\eta_{уд}/c$  водных растворов полимера уменьшается значительно,  $\eta_{уд}/c$  растворов в водно-солевой среде во времени не изменяется.

Величина  $[\eta]$  (или  $\eta_{уд}/c$ ) очень чувствительна к ММ, и если бы при старении водных растворов происходил разрыв цепи, это несомненно от-

разилось бы на ее значениях. Следует заметить, что за период времени, ограниченный 30 сут, не наблюдали помутнения водных растворов сополимеров. Авторы работ [6, 7] методом светорассеяния показали, что ММ хорошо очищенных лабораторных образцов ПАА и ГПАА при старении их водных растворов остается постоянной. Таким образом, нестабильность водных растворов этих образцов, как и исследованных нами катионных сополимеров акриламида, не связана с деструкцией макромолекул.

Возможность объяснения явления старения водных растворов ПАА и его производных конформационным изменением макромолекул [6, 7] требует дальнейших экспериментальных и теоретических обоснований. Такое объяснение предполагает, что время релаксации конформации по-

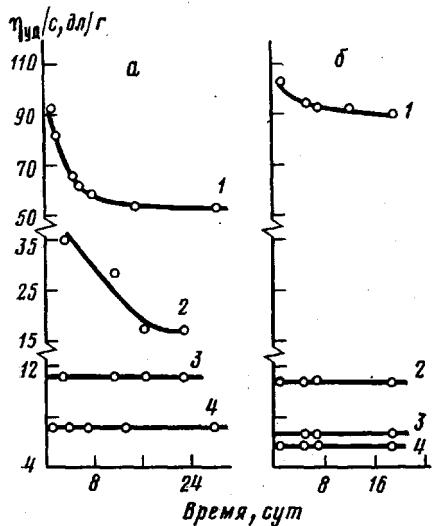


Рис. 2

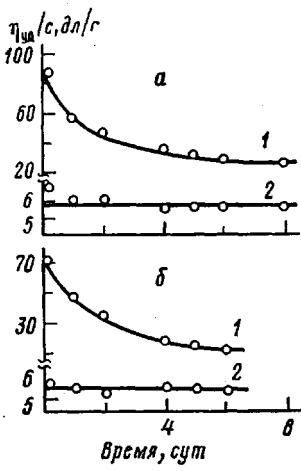


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость  $\eta_{sp}/c$  от времени хранения водного (1) и водно-солевого растворов образцов 1 (а) и 3 (б) при концентрации  $\text{NaNO}_3$  0,01 (2), 0,1 (3) и 1 моль/л (4)

Рис. 3. Зависимость  $\eta_{sp}/c$  водных (1) и водно-солевых (1 M  $\text{NaNO}_3$ ) растворов (2) концентрации 0,041 (а) и 0,021 г/дл (б) от продолжительности хранения раствора

лимерной цепи составляет величину порядка нескольких суток. Времена релаксации такого порядка характерны для белковых макромолекул с их множественностью типов взаимодействий и сложной вторичной и третичной структурой [10], но для гибких синтетических полимеров время внутримолекулярной релаксации оценивается долями секунды [5]. Кажется более вероятным, что в этом случае долговременные процессы (если они не отражают изменения химической структуры макромолекул) связаны с надмолекулярными образованиями, включающими громадное число молекул.

Многие исследователи считают, что нестабильность водных растворов ПАА и его производных по существу обусловлена длительностью процесса растворения полимера, существованием в свежеприготовленном растворе не до конца растворившихся набухших частиц, распутыванием длинных переплетенных цепей и т. д. [1, 2]. В случае катионных сополимеров акриламида длительности установления равновесного состояния водных растворов может способствовать многообразие характера взаимодействий между макромолекулами и их частями, влияющими как на конформацию макромолекул, так и на состояние системы в целом. Кроме водородных связей, в катионных сополимерах возможны гидрофобные взаимодействия между алкильными группами. Локальное углеводородное окружение фиксированных зарядов на цепи может усиливать роль ионных взаимодействий, которые, с одной стороны, приведут к усилиению связывания противоионов, и с другой — к ионным меж- и внутримолекулярным спивкам.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Narkis N., Rebhum M. Polymer, 1966, v. 7, № 10, p. 507.
2. Shyluk W. P., Stow F. S. J. Appl. Polymer Sci., 1969, v. 13, № 5, p. 1023.
3. Bruce C., Schwarz W. H. J. Polymer Sci., 1969, v. 7, № 5, p. 909.
4. Haas H. C., MacDonald R. L. J. Polymer Sci., 1972, v. 10, № 6, p. 461.
5. Chmelir M., Künschner A., Barthell E. Angew. Makromolek. Chem., 1980, B. 89, № 1376, S. 145.
6. Kulicke W.-M., Klein J. Angew. Makromolek. Chem., 1978, B. 69, № 1052, S. 189.
7. Kulicke W.-M., Kniewske R. Makromolek. Chem., 1981, B. 182, № 8, S. 2277.
8. Kawamura S., Hanna G., Shumata K. J. Amer. Water Works Ass., 1967, v. 59, № 8, p. 1003.
9. Рафиков С. Р., Павлова С. А., Твердохлебова И. И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 281.
10. Ламри Р., Билтонен Р. В кн.: Структура и стабильность биологических макромолекул. М.: Мир, 1973, с. 7.

Саратовский государственный  
университет им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию  
3.VI.1982

Управление водопроводно-канализационного  
хозяйства «Водоканал»

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

## INSTABILITY OF AQUEOUS SOLUTIONS OF CATIONIC COPOLYMERS OF ACRYLAMIDE

*Klenina O. V., Fomina V. I., Klenin V. I., Avetisyan P. K.,  
Medvedev G. P., Klenin S. I., Bykova Ye. N.,  
Milovskaya Ye. B.*

### Summary

Instability of aqueous solutions of cationic copolymers of acrylamide in time was studied by viscometry. The ageing was exhibited to a greater extent in solutions of lower concentrations and for copolymers with higher contents of acrylamide units. Addition of  $\text{NaNO}_3$  to freshly made aqueous solutions of copolymers stabilized their viscosity. The viscosity of dilute solutions of copolymers in 1 M  $\text{NaNO}_3$ , that were obtained from aqueous solutions at various stages of ageing, having been permanent, the destructive mechanism of instability had to be excluded.