

ные приближения привносят частично компенсирующие друг друга ошибки. Количественно вопрос о точности реконструкции по предлагаемой схеме может быть решен путем постановки соответствующих машинных экспериментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Schulz G. V. Z. Phys. Chem., 1940, B. 47, № 1, S. 155.
2. Polymer fractionation/Ed. by Cantow M. J. R. N. Y.—L.: Acad. Press, 1967.
3. Литманович А. Д. В кн.: Фракционирование полимеров. М.: Мир, 1971, с. 321.
4. Rosenthal A. J., White B. B. Ind. Engng. Chem., 1952, v. 44, № 11, p. 2693.

Московский автомобильно-дорожный
институт

Поступила в редакцию
12.III.1984

УДК 541.64:532.77

ФОРМИРОВАНИЕ ЧАСТИЦ НОВОЙ ФАЗЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИАКРИЛАМИДА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЛАМИНАРНОГО ПОТОКА

**Колнибоготчук Н. К., Любина С. Я., Солонина Н. А.,
Курляндкина В. И., Молотков В. А., Кленин В. И.,
Кленин С. И.**

Водные растворы полиакриламида (ПАА) приобретают все большее значение как флокулянты и добавки, снижающие гидродинамическое сопротивление в турбулентном потоке. Представляется важным изучение изменения их свойств во времени в условиях гидродинамического поля.

Ранее нами обнаружено возникновение частиц коллоидной степени дисперсности в водных растворах ПАА, подвергнутых воздействию турбулентного потока [1]. Учитывая сложность и неопределенность его условий целесообразно исследовать влияние ламинарного потока на структуру водных растворов ПАА. Цель настоящей работы — выяснение принципиальной возможности формирования частиц новой фазы в водных растворах ПАА в ламинарном потоке. Экспериментально установлено фазовое разделение в условиях этого потока для растворов ПВС [2], ПС [3—5], ПЭО [4].

В работе использовали образцы промышленного производства: гомополимер акриламида с $[\eta]=11$ дL/g и $MM=4 \cdot 10^6$ (ПАА-1), катионный сополимер на основе акриламида $[\eta]=9$ дL/g (ПАА-2); гомополимеры акриламида с разветвленной структурой, синтезированные в ИВС АН СССР с $[\eta]=20$ дL/g и $MM=4 \cdot 10^7$ (ПАА-3), а также с $[\eta]=18$ дL/g и $MM=3 \cdot 10^7$ (ПАА-4).

Водные растворы готовили при комнатной температуре медленным перемешиванием магнитной мешалкой. Ламинарный поток создавали в вискозиметре постоянного напряжения [6] и в динамооптизметре [7]. Измерение величины ДЛП растворов проводили в универсальном динамооптизметре с рабочей длиной 8,08 см и зазором 0,06 см в области ламинарного потока. Параметры частиц новой фазы определяли методом спектра мутности на ФЭК-56.

Исследование водных растворов ПАА методом динамического ДЛП показало, что они обладают положительным по знаку двойным лучепреломлением Δn . Собственная анизотропия молекул ПАА мала, и наблюдаемая величина Δn в значительной степени обусловлена анизотропией макроформы макромолекул [7].

При измерении ДЛП в области градиентов скорости $0 < \dot{\gamma} < 1500$ с⁻¹ водные растворы линейных и разветвленных ПАА с $MM > 2 \cdot 10^6$ проявляют аномалии реооптических свойств: гистерезис зависимости Δn от $\dot{\gamma}$ (рис. 1), уменьшение вязкости раствора и появление опалесценции. Это свидетельствует о формировании частиц новой фазы под действием сдвига. Аномалии ДЛП, связанные со структурообразованием в растворах поливинилового спирта в статических условиях, наблюдали в работах [2, 8].

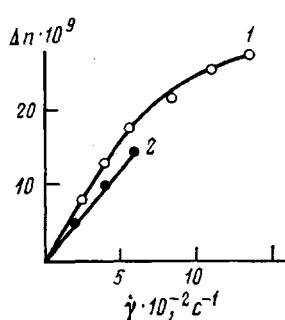


Рис. 1. Градиентная зависимость Δn для водного раствора ПАА-4 ($c=0,075$ г/дл): 1 и 2 — последовательные измерения одного и того же раствора

В исходных водных растворах ПАА, не подвергнутых воздействию гидродинамического поля, методом спектра мутности обнаружено присутствие частиц размером 0,2–0,4 мкм с концентрацией порядка 10^{-4} г/дл (рис. 2). Надмолекулярные частицы в разбавленных водных растворах ПАА найдены ранее методом спектра рассеяния [9].

В условиях ламинарного потока в растворах линейного и разветвленного ПАА происходит формирование частиц новой фазы, размер и весовая концентрация которых увеличиваются со временем действия сдвигового поля (рис. 2). Частицы устойчивы во времени после устранения воздействия внешнего поля.

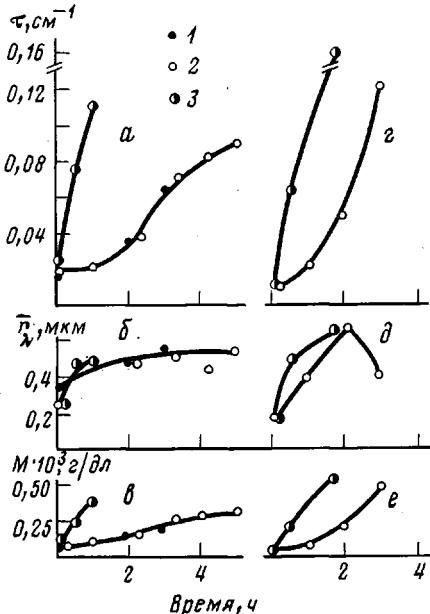


Рис. 2

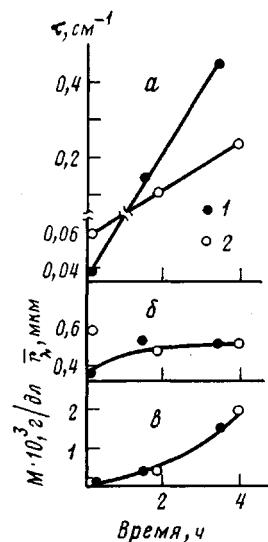


Рис. 3

Рис. 2. Кинетические зависимости мутности τ (а, г), радиуса r_λ (б, д) и весовой концентрации M (в, е) частиц дисперсной фазы для водных растворов ПАА-1 с концентрацией $c=0,1$ г/дл (а – в) и ПАА-3 с концентрацией $c=0,05$ г/дл (г – е) при градиентах скорости 1000 (1), 2000 (2), 5000 с^{-1} (3)

Рис. 3. Кинетические зависимости параметров τ (а), r_λ (б) и M (в) частиц новой фазы для водных растворов ПАА-1 (1), ПАА-2 (2) ($c=0,5$ г/дл) при $\dot{\gamma}=140 \text{ с}^{-1}$

На рис. 2 и 3 показано влияние концентрации раствора и скорости сдвига на процесс превращения молекулярно-растворенного полимера в коллоидно-дисперсную фазу для различных образцов ПАА.

Воздействие поля на растворы ПАА-2 при концентрации $c=0,5$ г/дл приводит к увеличению мутности на порядок (рис. 3). Степень превращения x новой фазы за два часа обработки раствора составляет 0,3%. В растворах ПАА-2 при $c=0,1$ г/дл частицы формируются при более высоких градиентах скорости ($\dot{\gamma}=800 \text{ с}^{-1}$), а $x=0,2\%$.

Повышение скорости сдвига (при данной концентрации раствора) ускоряет образование частиц новой фазы. Так, для растворов ПАА-1 при $\dot{\gamma}=1000$ или 2000 с^{-1} на кинетических кривых $\tau=\tau(t)$ наблюдается индукционный период ($t=0,5$ ч), а при $\dot{\gamma}=5000 \text{ с}^{-1}$ формирование частиц происходит без него (рис. 2, а, г).

Таким образом, гидродинамические характеристики внешнего поля влияют на кинетику формирования частиц новой фазы. Ламинарный поток ориентирует и деформирует гибкие макромолекулы, в результате чего увеличивается асимметрия их формы и появляется наведенная жесткость [10]. Изменение жесткости макромолекул выше критического значения влияет на процесс разделения фаз [11]. По-видимому, с этих позиций

и следует рассматривать полученные результаты. Факт деформации макромолекул ПАА (с ММ=2·10⁶) в водном растворе ($c=0,1$ г/дл) в ламинарном потоке ($\dot{\gamma}=200-1000$ с⁻¹) был продемонстрирован в работе [12]. Полученные данные свидетельствуют о формировании частиц новой фазы при наложении ламинарного потока независимо от структуры и способа получения образцов ПАА.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кленин В. И., Колнибоготчук Н. К., Шпакова Н. А., Аксельрод Г. З., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 3, с. 208.
2. Peter S., Noetzel W. Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 1962, B, 183, № 2, S. 97.
3. Ver Strate G., Philippoff W. Polymer Letters, 1974, v. 12, p. 267.
4. Бишкое С. А., Тагер А. А., Беньковский А. Д. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 8, с. 603.
5. Wolf B. A., Kramer H. Polymer Letters, 1980, v. 18, № 12, p. 789.
6. Васильев В. Г., Козлов О. А., Константинов А. А., Крашенинников С. К., Роговина Л. З., Слонимский Г. Л. Коллоидн. ж., 1977, т. 39, № 15, с. 938.
7. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964, с. 720.
8. Будгов В. П., Домничева Н. А., Трапезникова Т. В., Еженкова Л. Л., Розенберг М. Э. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 6, с. 1210.
9. Кленин В. И., Хлебцов Н. Г., Северинов А. В., Лебедева Л. Г. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 9, с. 2136.
10. Френкель С. Я., Ельяшевич Г. К. В кн.: Теория формирования химических волокон. М.: Химия, 1975, с. 91.
11. Френкель С. Я., Ельяшевич Г. К. В кн.: Ориентационные явления в растворах и расплавах. М.: Химия, 1980, с. 9.
12. Ahmad N., Heller W., Nakagaki M. J. Colloid Interface Sci., 1969, v. 31, № 4, p. 565.

Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию
14.III.1984

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

УДК 541.64:535.4

СВЕТОРАССЕЯНИЕ И ВЯЗКОСТЬ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИ-Н-ВИНИЛКАПРОЛАКТАМА

Косимов А. С., Киргизбаева М. Ю., Уринов Э.,
Ашурев Н. Р., Рашидов С. Ш.

Полимеры, содержащие в боковой цепи лактамные кольца, привлекают все большее внимание исследователей, благодаря комплексу ценных физико-химических свойств [1, 2]. Изучение поведения таких полимеров в растворе может оказаться полезным с точки зрения подбора оптимальных условий целенаправленного синтеза и модификации их в зависимости от назначения конечного продукта. Имеющиеся в литературе сведения не дают достаточно полного представления о свойствах растворов поли-N-винилкапролактама [1-4].

В настоящей работе методом светорассеяния и вискозиметрии исследованы растворы поли-N-винилкапролактама (ПВК) в ДМФА и в этиловом спирте, изучено влияние природы растворителя на конформационные характеристики макромолекул ПВК.

ПВК получали радикальной полимеризацией N-винилкапролактама в присутствии ДАК в ДМФА при 330 К. Образец фракционировали методом осаждения в системе ДМФА – диэтиловый эфир¹. Измерение характеристических вязкостей $[\eta]$ полученных фракций проводили в вискозиметре типа Уббелоде при 298 К в ДМФА и этаноле. Рассеяние света измеряли на фотоэлектрическом приборе марки ФПС-3 при $293 \pm 0,2$ К в неполяризованном свете с длиной волны 436 нм в ДМФА. Инкременты показателя преломления $\Delta n/c$ измеряли на рефрактометре Пульфриха. Молекулярные массы M_w фракций вычисляли по методу Зимма [5, 6].

¹ Авторы благодарят К. Ибрагимова за предоставленные образцы.