

## ЛИТЕРАТУРА

1. Nejedly E. Chem. prumysl., 1960, B. 10, № 10, S. 545.
2. Мошинская Н. К., Васильев Н. Н., Будинская Н. Н. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1964, т. 7, № 1, с. 127.
3. Штаркман Б. П., Петербургская Л. Д., Балакирская В. Л., Курев Е. М. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 11, с. 2496.
4. Ченборисова Л. Я., Барштейн Р. С., Манушин В. И., Малышев Л. Н., Жихаревич Л. Б., Сагитов Р. Я. Пласт. массы, 1981, № 4, с. 11.
5. Барштейн Р. С., Кирилович В. И., Носовский Ю. Е. Пластификаторы для полимеров. М.: Химия, 1982. 200 с.
6. Овчинников Е. Ю. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Горький: ГГУ, 1983, с. 59.
7. Лебедев Б. В., Литягов В. Я. В кн.: Термодинамика органических соединений. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1976, вып. 5, с. 89.
8. Овчинников Е. Ю., Рабинович И. Б., Мосеева Е. М. В кн.: Тез. докл. VI Менделеевской дискуссии. Харьков, 1983, с. 225.
9. Kanig G. Kolloid-Z. und Z. für Polymer, 1963, B. 190, № 1, S. 1.

Научно-исследовательский  
институт химии при Горьковском  
государственном университете  
им. Н. И. Лобачевского

Владimirский химический завод

Поступила в редакцию  
12.IX.1985

УДК 541. 64:532.72:539.2

## ВЛИЯНИЕ ТУРБУЛЕНТНОГО ПОТОКА НА СТРУКТУРУ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЛИНЕЙНОГО И РАЗВЕТВЛЕННОГО ПОЛИАКРИЛАМИДА

Колнибоготчук Н. К., Кленин С. И., Курляндина В. И.,  
Молотков В. А., Солонина Н. А., Кленин В. И.,  
Иванюта Ю. Ф.

Природа нестабильности водных растворов высокомолекулярного поликарбамиды (ПАА) и его сополимеров, подвергнутых воздействию гидродинамического поля, остается дискуссионной. Авторы большинства работ [1, 2] уменьшение вязкости и ухудшение эксплуатационных характеристик растворов под действием гидродинамического поля связывают с деструкцией макромолекул. В работах [3, 4] обращается внимание на возможность изменения фазового состояния системы в гидродинамическом поле, что отражается в формировании частиц коллоидной степени дисперсности (надмолекулярного порядка), а также на недеструкционный характер уменьшения вязкости [5]. В этой связи целесообразно сравнительное исследование влияния молекулярной структуры ПАА на нестабильность водных растворов в гидродинамическом поле.

Настоящая работа посвящена изучению влияния разветвленности макромолекул ПАА на нестабильность водных растворов в условиях интенсивного перемешивания.

Линейные и разветвленные ПАА (таблица) синтезировали радикальной полимеризацией с использованием окислительно-восстановительных систем с металлами переменной валентности [6]. ПАА-7 – промышленный образец.

ММ образцов определяли методами скоростной седиментации (центрифуга МОМ-3170) и поступательной диффузии (диффузометр Цветкова) [7]. Вязкость измеряли на вискозиметре Уббелоде с диаметром капилляра 0,54 мм. Надмолекулярный порядок характеризовали методом спектра мутности на приборе ФЭК-56 в диапазоне длин волн 400–580 нм. Турбулентный поток создавали перемешиванием раствора лопастной мешалкой при скорости 2800 об/мин. Опыт проводили так же, как в работе [3]. Нестабильность растворов в турбулентном потоке характеризовали изменением относительного числа вязкости  $\beta = \left( \frac{\eta_{уд}}{c} \right) / \left( \frac{\eta_{уд}}{c} \right)_0$  и надмолекулярного порядка.

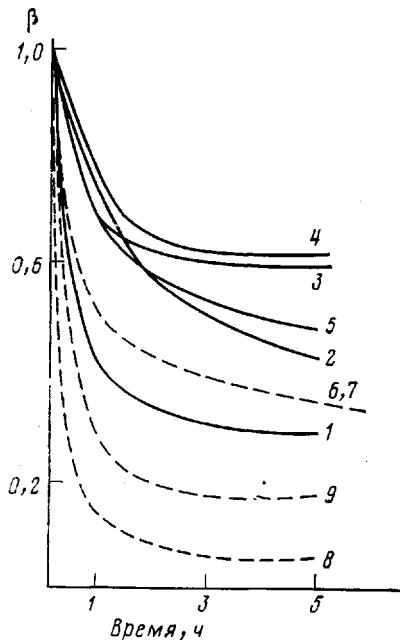


Рис. 1

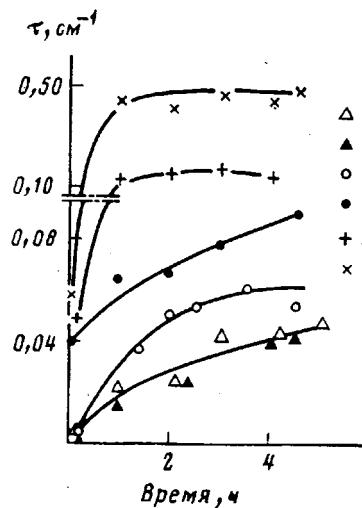


Рис. 2

Рис. 1. Влияние турбулентного потока на относительное число вязкости  $\beta$  водных растворов линейных и разветвленных ПАА-3 (1), 2 (2), 1 (3), 6 (4), 5 (5), 4 (6), 9 (7), 7 (8) и 8 (9). Здесь же на рис. 2 концентрация растворов 0,1 г/дл

Рис. 2. Влияние турбулентного потока на мутность ( $\lambda=540$  нм) водных растворов ПАА-9 (1), 7 (2), 2 (3), 1 (4), 6 (5) и 5 (6)

Характер кинетических кривых изменения относительного числа вязкости для разветвленных и линейных ПАА практически один и тот же: быстрое уменьшение  $\beta$  за первый час обработки раствора сменяется постепенным его снижением до постоянного значения. Из рис. 1 видно, что макромолекулы разветвленных ПАА по этому параметру проявляют меньшую неустойчивость к механическому воздействию по сравнению с линейными ПАА.

Для характеристики разветвленности макромолекул обычно используют отношение предельного числа вязкости разветвленного  $[\eta]_p$  и линейного  $[\eta]_l$  образца одной и той же ММ:  $g=[\eta]_p/[\eta]_l$  (7). Значения  $[\eta]_l$  определяли по соотношению Марка–Куна–Хаувинка в 10%-ном растворе NaCl:  $[\eta]_l=9,8 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0,76}$  [8]. Для всех образцов ПАА параметр  $g$  оказался практически одинаковым  $g=0,46 \pm 0,02$  (таблица). Если предположить, что характер ветвления близок к длинноцепной или звездообразной разветвленности, то по формуле  $g^{2/3} = \frac{3f - 2}{f^2}$  [9] можно оценить количество боковых цепей  $f$ . В среднем на каждую молекулу приходится четыре боковые цепи, каждая из которых имеет  $M_{бн} \sim M/4$ . Аналогичная зависимость была отмечена в работе [10] для сополимеров декстран–ПАА.

Уменьшение неустойчивости вязкостных свойств разветвленных ПАА можно объяснить тем, что при близких значениях ММ разветвленные макромолекулы обладают более компактной структурой, в силу чего меньше подвержены действию турбулентного потока.

Действие турбулентного потока на водные растворы ПАА проявляется также в формировании частиц коллоидной степени дисперсности (рис. 2). При указанных условиях проведения опыта частицы составляют небольшую долю от навески полимера ( $\sim 0,1\%$ ) и не влияют на зна-

**Характеристика исследованных образцов ПАА**

Образец	$M_{SD} \cdot 10^{-4}$	$[\eta]$ , дл/г	$g = \frac{[\eta]_p}{[\eta]_n}$	Структура
ПАА-1	12,9	11,6	0,47	Разветвленная
ПАА-2	21,6	16,3	0,44	»
ПАА-3	23,0	16,5	0,43	»
ПАА-4	11,3	10,6	0,47	»
ПАА-5	14,5	12,5	0,46	»
ПАА-6	10,2	9,9	0,48	»
ПАА-7	7,8	17,0	1,0	Линейная
ПАА-8	3,4	9,0	1,00	»
ПАА-9	5,5	13,0	1,00	»

чение вязкости раствора. Полученные данные свидетельствуют о большей нестабильности растворов разветвленных ПАА в отношении фазового разделения по сравнению с растворами линейных образцов. Полученные результаты указывают на влияние молекулярной структуры исследуемых полимеров на нестабильность молекулярной и надмолекулярной составляющей водных растворов к действию турбулентного потока. Различная степень нестабильности растворов ПАА с линейной и разветвленной структурой может дать дополнительный аргумент для выбора ПАА с целью разнообразного практического применения. В этой связи представляет также интерес выяснение роли строения разветвленной цепи (длины и количества боковых цепей).

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Казале А., Портгер Р. Реакции полимеров под действием напряжений. Л.: Химия, 1983. 440 с.
2. Basedow A. M., Ebert K. H., Hunger H. Makromolek. Chem., 1979, V. 180, № 2, S. 411.
3. Кленин В. И., Колнибоготчук Н. К., Шлакова Н. А., Аксельрод Г. З., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 3, с. 208.
4. Колнибоготчук Н. К., Любина С. Я., Солонина Н. А., Курлянкина В. И., Молотков В. А., Кленин В. И., Кленин С. И. Высокомолек. соед. Б, 1985, т. 27, № 5, с. 354.
5. Макогон Б. П., Повх И. Л., Торяник А. И., Кленин С. И. В кн.: II Конф. «Водорастворимые полимеры и их применение». Иркутск: Изд-во АН СССР, 1982, с. 126.
6. Bevington J. C. Radical Polymerization. L.-N. Y.: Acad. Press, 1961.
7. Цеетков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964. 720 с.
8. Быкова Е. Н., Кленин С. И., Курлянкина В. И., Молотков В. А., Новичкова Л. М. В кн.: II Конф. «Водорастворимые полимеры и их применение». Иркутск: Изд-во АН СССР, 1982, с. 62.
9. Ham J. S. J. Chem. Phys., 1957, v. 26, p. 625.
10. Neidlinger H. M., McCormick C. L. In: Prepr. 26th Internat. Symp. Macromolec. IUPAC Makro Mainz, 1979, v. 3, p. 1584.

Саратовский государственный университет  
им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию  
19.IX.1985

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР.