

УДК 541.64:532.77

**ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ДЕГРАДАЦИИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ:
ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА И ПОЛИАКРИЛАМИДА
В ГИДРОДИНАМИЧЕСКОМ ПОЛЕ**

Ступникова Т. В., Макогон Б. П., Вышкина Т. В., Повх И. Л.

Методами вискозиметрии, снижения гидродинамического сопротивления, радикальной ловушки и качественных химических реакций изучена деградация водных растворов ПЭО и полиакриламида в гидродинамическом поле. Предполагается, что большая часть радикалов образуется в результате отрыва атомов водорода от углеродной цепи, а их стабилизация происходит преимущественно путем рекомбинации, приводящей к образованию внутри- и межмолекулярных сшивок.

Способность малых добавок ПЭО и полиакриламида (ПАА) снижать турбулентное трение хорошо известна, однако ее широкому практическому применению препятствует деградация растворов, проявляющаяся в уменьшении их гидродинамической эффективности от времени течения. Большое число ссылок на исследования нестабильности полимерных растворов можно найти в работах [1, 2]. Наиболее часто ее связывают с разрывом макромолекул под действием больших локальных напряжений. При этом об уменьшении ММ судят либо по падению гидродинамической эффективности [3, 4], либо по данным вискозиметрии и ГПХ [5, 6]. Однако известно, что все эти методы относительные и, строго говоря, дают информацию об объеме макромолекул, а не об их ММ. Экспериментальные данные работ [6–8] свидетельствуют о том, что увеличение размеров макромолекул при неизменной ММ приводит к повышению их устойчивости. Это противоречит предположению о разрыве макромолекул, который должен происходить тем легче, чем больше размеры полимерных клубков.

В работах [9, 10] изменение ММ ПАА и ПЭО при высокоскоростном перемешивании растворов контролировали методом светорассеяния. Оказалось, что индикатриса светорассеяния обработанного раствора для углов 90° и выше мало отличалась от индикатрисы исходного (интенсивность рассеяния на этих углах возрастила на 10–20%), а в области углов меньше 60° наблюдался «завал» индикатрисы из-за значительного возрастания интенсивности рассеяния на 60–70%. Такое изменение в форме индикатрисы характерно для растворов в случае, когда ММ большей части полимера существенно не изменилась, но в растворе образовалось небольшое количество надмолекулярных агрегатов. Для объяснения происходящих изменений авторы работ [9, 10] высказали предположение об образовании под действием гидродинамического поля внутри- и межмолекулярных полимер-полимерных связей, приводящих к сшивке и агрегации макромолекул. Природа взаимодействий осталась невыясненной, но она может быть как физической (по типу ориентационной кристаллизации [11]), так и химической. Последняя предполагает гомолитический разрыв связей в макромолекулах с образованием макrorадикалов, вступающих в дальнейшие химические реакции.

В работе [12] образование макrorадикалов под действием гидродинамического поля в разбавленных водных растворах ПЭО было доказано методом хемилюминесценции. Однако в этих экспериментах полимер находился в более жестких условиях, чем обычно, так как метод хемилюминесценции для своей реализации требует наличия в растворе щелочи

и избытка кислорода. ММ образца в процессе перемешивания раствора авторы не определяли, а priori считая, что образование радикалов происходит в результате разрыва цепи и свидетельствует об уменьшении ММ.

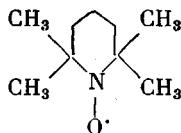
Цель настоящей работы — изучение процесса образования макрорадикалов и их дальнейших превращений при воздействии гидродинамического поля на водные растворы ПЭО и ПАА.

Исследовали промышленный образец ПЭО WSR-301 («Union Carbide», США) и лабораторный образец ПАА (НИФХИ им. Л. Я. Карпова, Москва). Их характеристические вязкости, определенные в воде при 30° и напряжении сдвига 2,5 Н/м² на вискозиметре ВПЖ-2 с диаметром капилляра 0,56 мм, равны 9,2 и 17,0 дL/g соответственно. Исследовали приготовленные в дистиллированной воде 0,1%-ные растворы ПЭО и ПАА. Перемешивание растворов осуществляли при 30° с помощью четырехлопастной мешалки диаметром 50 мм, врачающейся со скоростью 2100 об/мин. Коэффициент гидродинамического сопротивления λ определяли на турбулентном реометре с автоматической регистрацией времени истечения [7], после чего эффект снижения гидродинамического сопротивления $\dot{\lambda}$ оценивали по формуле

$$\dot{\lambda} = [(\lambda_b - \lambda_p)/\lambda_b] \cdot 100\%,$$

где λ_b и λ_p — гидродинамическое сопротивление воды и полимерного раствора соответственно. Использованные реагенты KMnO₄, Br₂ и AgNO₃ имели квалификацию ч. д. а., ч. д. а. и х. ч. соответственно. Оптическую плотность растворов измеряли на фотоэлектроколориметре КФК-2.

Образование свободных радикалов при перемешивании полимерных растворов контролировали методом радикальной ловушки. В качестве последней использовали синтезированный по методике [13] стабильный радикал 2,2',6,6'-тетраметилпиперидин-1-оксил (ТМПО)



В отличие от общеизвестного 1,1'-дифенил-2-пикрилгидразила этот радикал отличается высокой стабильностью и хорошей растворимостью в воде. Водный раствор ТМПО имеет желтую окраску, которая исчезает при взаимодействии ТМПО со свободными макрорадикалами. Это позволяет получать количественную информацию об образовавшихся макрорадикалах ПЭО и ПАА по изменению оптической плотности D растворов при их перемешивании. Спектр 0,1%-ного водного раствора ТМПО характеризуется наличием максимума поглощения при 400 нм. Добавки ПЭО и ПАА к раствору ТМПО приводят к увеличению D , но характер спектра при этом не изменяется (рис. 1). Для проведения количественных расчетов предварительно были построены калибровочные зависимости D от концентрации ТМПО для 0,1%-ных растворов ПЭО и ПАА.

В таблице приведены данные, полученные при перемешивании 0,1%-ного водного раствора ПЭО в течение 109 мин. Видно, что за это время концентрация ТМПО снизилась с 0,1 до 0,093%, а его количество в растворе уменьшилось с 0,0022 до 0,0020 г-моль. Следовательно, в реакциях со свободными радикалами было израсходовано 0,0002 г-моль ТМПО.

Взаимодействие макрорадикалов с ТМПО при перемешивании раствора

Время, мин	$(\lambda^D_{\text{макс}} = 400 \text{ нм})$	$c^*_{\text{ТМПО}}$	Количество ТМПО в объеме раствора (350 мл), г-моль	Время, мин	$(\lambda^D_{\text{макс}} = 400 \text{ нм})$	$c^*_{\text{ТМПО}}$	Количество ТМПО в объеме раствора (350 мл), г-моль
0,1% ПЭО и 0,1% ТМПО							
0	0,425	0,1/0,0064	0,0022	0	0,300	0,1/0,0064	0,0022
1	0,421	0,098/0,0063	0,0022	1	0,295	0,098/0,0062	0,0022
4	0,420	0,097/0,0062	0,0022	4	0,275	0,91/0,0058	0,0020
49	0,405	0,095/0,0060	0,0021	7	0,270	0,089/0,0057	0,0020
109	0,400	0,093/0,0059	0,0020	10	0,268	0,088/0,0056	0,0020
				15	0,263	0,086/0,0055	0,0019
				20	0,260	0,085/0,0054	0,0019
				60	0,250	0,081/0,0051	0,0018

* В числителе — в %, в знаменателе — в моль/л.

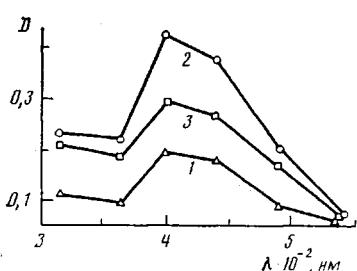


Рис. 1

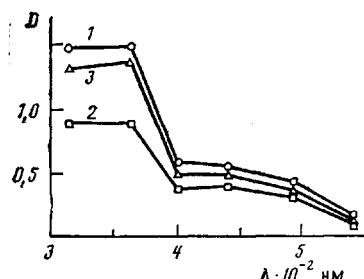


Рис. 3

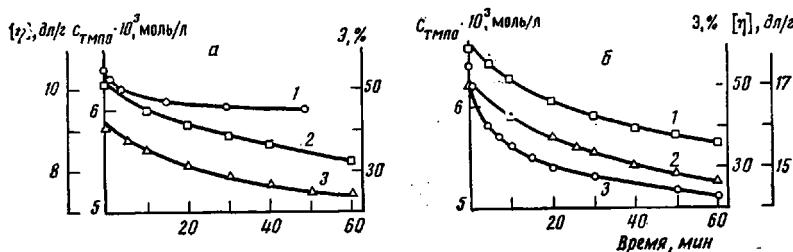


Рис. 2

Рис. 1. Спектр ТМПО в воде (1), 0,1%-ном растворе ПЭО (2) и 0,1%-ном растворе ПАА (3)

Рис. 2. Зависимость расхода ТМПО (1), гидродинамической эффективности Э (2) и $[\eta]$ (3) водных растворов ПЭО (а) и ПАА (б) от времени перемешивания

Рис. 3. Спектр иода в исходном (1) и обработанном (2) 0,1%-ных водных растворах ПЭО и в воде (3). Время обработки 109 мин

Так как в растворе находилось 0,0080 г-моль ПЭО, то в процессе перемешивания на каждые 40 звеньев полимера образовывался один радикал. В таблице приведены данные для раствора ПАА. Видно, что при тех же условиях перемешивания один макрорадикал ПАА образуется на 12 мономерных звеньев, т. е. их количество в 3,5 раза больше, чем у ПЭО.

Контрольные растворы полимеров с добавкой ТМПО, не подвергавшиеся воздействию гидродинамического поля, своей окраски не изменяли. Никакого изменения оптической плотности не наблюдали и при перемешивании раствора ТМПО, не содержащего полимер.

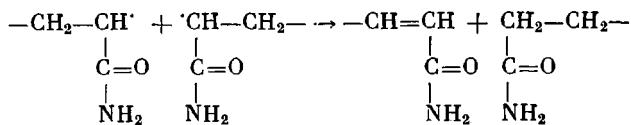
На рис. 2 представлены зависимости расхода ТМПО от времени перемешивания, из которых видно, что наибольшие изменения происходят в первое время обработки растворов. Качественно кривые расхода ТМПО согласуются с соответствующими зависимостями гидродинамической эффективности Э и характеристической вязкости $[\eta]$.

Образование макрорадикалов с учетом изменения $[\eta]$ и Э можно было бы связать с разрывом макромолекул, как это делалось в работе [12]. Однако для получения такого большого количества радикалов макромолекулы должны были бы деструктировать до ММ порядка $(1-2) \cdot 10^3$. В то же время достигнутые при перемешивании величины $[\eta]$ и Э (рис. 2) соответствуют гораздо большим значениям ММ ($\sim 10^6$). Если учесть, кроме этого, полученные ранее данные по светорассеянию [9, 10], которые показали, что ММ полимеров при перемешивании в аналогичных условиях по крайней мере не уменьшается, то для объяснения такого большого количества радикалов необходимо предположить, что основная их часть образуется путем отрыва атома водорода от углеродной цепи. Такие реакции известны [14], а в работе [15] было показано, что деформирование макромолекул под действием напряжений облегчает отрыв водорода.

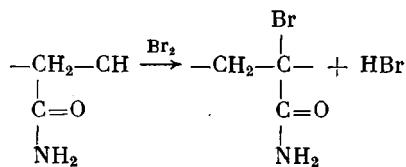
Образующиеся макрорадикалы неустойчивы и должны стабилизоваться вторичными реакциями рекомбинации, диспропорционирования

или реакцией с акцепторами. В качестве последних могут выступать кислород или стабильный радикал ТМПО. Были проведены сравнительные эксперименты, в которых контролировали изменение $[\eta]$ и $\dot{\tau}$ при перемешивании водных растворов ПЭО и ПАА в среде аргона и воздуха, а также при наличии ТМПО и без него. В случае ПЭО никаких различий в изменении $[\eta]$ и $\dot{\tau}$ при перемешивании замечено не было, а в случае ПАА радикал оказывал небольшое стабилизирующее действие. Таким образом, реакции макрорадикалов с акцепторами не играют существенной роли в нестабильности растворов ПЭО и ПАА.

Реакция диспропорционирования предполагает такое взаимодействие двух оказавшихся в достаточной близости радикалов, когда один из них окисляется с образованием двойной углерод-углеродной связи, а другой восстанавливается. Один из возможных вариантов диспропорционирования радикалов ПАА



Для обнаружения двойных связей были проведены качественные реакции ПЭО и ПАА с водными растворами KMnO_4 и брома. Известно [16], что если в химическом соединении есть связь $\text{C}=\text{C}$, то при добавлении его в водные растворы KMnO_4 или Br_2 последние обесцвечиваются. Эксперименты показали, что быстрое обесцвечивание вызвало только добавление водных растворов ПАА, подвергавшихся действию гидродинамического поля. Некоторое обесцвечивание растворов KMnO_4 и Br_2 происходит при их продолжительном взаимодействии с исходными растворами ПАА из-за того, что в присутствии KMnO_4 ПАА постепенно окисляется, а в присутствии Br_2 бромируется α -углеродный атом ПАА



Медленное обесцвечивание растворов KMnO_4 наблюдали и при контакте с исходными и обработанными растворами ПЭО из-за окисления полимера. С бромом макромолекулы ПЭО не взаимодействуют и окраску бромной воды не изменяют.

Высокой селективностью на связь $\text{C}=\text{C}$ отличается реакция образования так называемых π -комплексов с AgNO_3 , сопровождающаяся появлением окраски раствора или ее углублением [16]. Как и в ранее описанных реакциях, растворы ПЭО и исходный раствор ПАА не дали никакой окраски при смешивании их с 0,25 м. водным раствором AgNO_3 , тогда как подвергавшийся действию гидродинамического поля раствор ПАА приобретал зелено-коричневую окраску. Таким образом, при механическом воздействии на растворы ПЭО и ПАА только в макромолекулах последнего образуются связи $\text{C}=\text{C}$.

Наиболее трудно идентифицировать реакции рекомбинации, в результате которых образуются поперечные спшивки между участками одной и той же цепи, либо между различными цепями. Это связано с тем, что образующиеся связи практически ничем не отличаются от имеющихся в макромолекулах связей $\text{C}-\text{C}$. Однако об их наличии в макромолекулах можно судить по различным косвенным данным, поскольку образование спшивок приводит к уменьшению размеров и гибкости макромолекул, а также создает стерические затруднения при взаимодействии полярных групп макромолекул с молекулами растворителя или третьего компонента, добавленного в раствор.

Ранее говорилось, что при высокоскоростном перемешивании водных растворов ПЭО и ПАА изменение индикатора рассеяния света не указы-

вало на уменьшение ММ образцов. Поэтому для объяснения наблюдаемого уменьшения $[\eta]$ и Э необходимо предположить образование внутримолекулярных сшивок.

ПЭО, будучи простым полиэфиром, образует комплекс с иодом в результате взаимодействия последнего с эфирным кислородом макромолекул. Из рис. 3 видно, что более интенсивно процесс комплексообразования идет в исходном растворе ПЭО по сравнению с обработанным. Это может быть следствием такого изменения структуры макромолекул под действием гидродинамического поля, которое затрудняет доступ иода к некоторым атомам эфирного кислорода. Образованием сшивок может быть объяснена дегидратация макромолекул ПЭО и ПАА в гидродинамическом поле, обнаруженная методами УФ-спектроскопии и ультраакустики [10, 17]. Если число образовавшихся внутри- и межмолекулярных сшивок достаточно велико, то полимер может выпасть из раствора, что и наблюдали в работах [10, 18].

Имеющиеся экспериментальные данные свидетельствуют о том, что нестабильность растворов ПЭО и ПАА в гидродинамическом поле не связана с уменьшением ММ. Для их объяснения необходимо предположить образование межмолекулярных сшивок химической или физической природы. Первые могут образовываться в результате реакций рекомбинации между макрорадикалами, как было показано выше, а вторые вследствие ориентационной кристаллизации гибкоцепных полимеров [11]. Не обратимость происходящих изменений может быть кажущейся, поскольку закристаллизованные в условиях деформации полимеры не растворяются после снятия напряжений [11], так что не обратимость не доказывает отсутствие вклада физического механизма в нестабильность водных растворов ПЭО и ПАА в гидродинамическом поле.

ЛИТЕРАТУРА

1. Казале А., Портер Р. Реакции полимеров под действием напряжений. Л., 1983. 441 с.
2. Пилипенко В. Н. // Итоги науки и техники. Механика жидкости и газа. М., 1980. С. 156.
3. Белоконь В. С., Калашников В. Н. Гидродинамическое сопротивление и деградация разбавленных полимерных растворов в турбулентном вращающемся потоке между соосными цилиндрами: Препринт 91. М., 1977.
4. Kim O. K., Little R. C., Patterson R. L., Ting R. Y. // Nature. 1974. V. 250. № 5465. P. 408.
5. Culter J. D., Zakin J. L., Patterson G. K. // J. Appl. Polymer Sci. 1975. V. 19. № 12. P. 3235.
6. Huston D. L., Zakin J. L. // Polymer Engng Sci. 1980. V. 20. № 7. P. 517.
7. Макогон Б. П., Павелко М. М., Повх И. Л., Торяник А. И. // Инж.-физ. журн. 1984. Т. 47. № 4. С. 558.
8. Макогон Б. П., Павелко М. М., Бондаренко Т. А., Кленин С. И., Повх И. Л., Торяник А. И., Курляндина В. И., Молотков В. А., Иванюта Ю. Ф. // Инж.-физ. журн. 1986. Т. 51. № 1. С. 47.
9. Макогон Б. П., Быкова Е. Н., Безрукова М. А., Кленин С. И., Иванюта Ю. Ф. Повх И. Л., Торяник А. И. // Иж.-физ. журн. 1985. Т. 49. № 3. С. 378.
10. Макогон Б. П., Быкова Е. Н., Кленин С. И., Повх И. Л. // Инж.-физ. журн. 1987 (в печати).
11. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров/Под ред. Малкина А. Я., Пашкова С. П. М., 1980. 278 с.
12. Анисимов И. А., Анисимов О. А., Миронов Б. П., Молин Ю. Н. // Докл. АН ССР. 1982. Т. 267. № 5. С. 1136.
13. Агоян Л. О., Голубев В. А., Головина Н. И., Клицкая Г. А. // Журн. структур. химии. 1975. Т. 16. № 1. С. 92.
14. Шур А. М. Высокомолекулярные соединения. М., 1971. 264 с.
15. Попов А. А., Либонас Ю. Ю., Заиков Г. Е. // Тез. докл. XVII Респ. науч.-техн. конф. «Полимерные материалы и их исследование». Вильнюс, 1984. С. 54.
16. Органикум. Практикум по органической химии. Т. 2. М., 1979. 442 с.
17. Повх И. Л., Макогон Б. П., Ступникова Т. В., Вышкина Т. В. // Докл. АН УССР. Б. 1986. № 10. С. 31.
18. Кленин В. И., Колнибологчук Н. К., Шпакова Н. А., Аксельрод Г. З., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 3. С. 208.

**STUDY OF THE MECHANISM OF DEGRADATION OF AQUEOUS
SOLUTIONS OF POLYETHYLENE OXIDE AND POLYACRYLAMIDE
IN HYDRODYNAMIC FIELD**

Stupnikov T. V., Makogon B. P., Vyshkina T. V., Povkh I. L.

S u m m a r y

Degradation of aqueous solutions of PEO and polyacrylamide in hydrodynamic field has been studied by viscometry, decrease of the hydrodynamic resistance, radical trap and qualitative chemical reactions methods. The most part of radicals is assumed to be formed as a result of break-off of hydrogen atoms from the carbon chain and to be stabilized by presumable recombination resulting in formation of intra- and intermolecular crosslinks.