

УДК 541(64+24) : 532.5

© 1990 г. С. И. Кленин, С. Я. Любина, И. А. Барановская,
Е. Н. Быкова, Б. П. Макогон, В. А. Молотков

ИЗМЕНЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИАКРИЛАМИДА И ПОЛИОКСИЭТИЛЕНА ПОД ВЛИЯНИЕМ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ

Методами седиментации, светорассеяния, ДЛП в потоке и вискозиметрии исследованы молекулярные характеристики негидролизованного и гидролизованного полиакриламида и полиоксиэтилена до и после воздействия сдвигового гидродинамического поля при градиентах скорости $3 \cdot 10^3$ или $6 \cdot 10^3$ с⁻¹ в течение 30 мин. Воздействие гидродинамического поля приводит к необратимому изменению характеристической вязкости $[\eta]$ ДЛП и угла гашения, среднеквадратичного радиуса инерции макромолекул и второго вириального коэффициента. При этом ММ (величины M_w и M_{SD}) остаются постоянными или возрастают. Растворы гидролизованного полиакриламида наиболее стабильны при pH-11,5. Сопоставление и анализ экспериментальных данных свидетельствуют об отсутствии деструкции. Наблюданное изменение молекулярных параметров может быть вызвано изменением структурно-конформационных свойств макромолекул.

Использование водных растворов полимеров в качестве агентов, снижающих гидродинамическое сопротивление, загущающих добавок в нефтеотдаче и флокулянтов, осложняется их нестабильностью и потерей эксплуатационной эффективности при хранении или воздействии гидродинамических полей [1–13]. Так как в настоящее время установлено, что эффективность полимерных растворов пропорциональна ММ растворенного полимера, многие авторы предполагают, что гидродинамические поля разрушают макромолекулы [3, 4, 6, 7, 13]. По-видимому, процессы деструкции действительно протекают в сильных продольных или поперечных полях, в которых реализуются гидродинамические силы, достаточные для разрыва валентных связей полимерной цепи. Значительно сложнее объяснить заметное падение эффективности полимерных растворов в очень слабых полях или даже в статических условиях, когда нет механических сил, достаточных для разрушения макромолекулы.

В абсолютном большинстве работ в качестве экспериментальных методов, фиксирующих изменение молекулярных параметров до и после воздействия гидродинамического поля, используют вискозиметрию или ГПХ [3, 4, 6, 7]. Следует подчеркнуть, что эти методы не являются абсолютными и требуют калибровочных зависимостей между экспериментальными значениями характеристической вязкости $[\eta]$, объемом элюции и ММ полимера. Эти калибровочные зависимости неизменны, если макромолекулы, различающиеся по ММ, представляют собой строго гомологический ряд, а их конформация не изменяется под влиянием тех или иных воздействий. Если же такие изменения происходят, то ни $[\eta]$, ни ГПХ уже не будут характеризовать изменения ММ исследуемого образца, и для анализа необходимо привлечение абсолютных методов: оптических (светорассеяния) или гидродинамических (седиментационно-диффузионный анализ).

При исследовании абсолютными методами молекулярных характеристик водорастворимых полимеров уменьшение ММ после воздействия на них гидродинамического поля не обнаружили [8]. В литературе существует несколько вариантов объяснения воздействия на макромолекулы

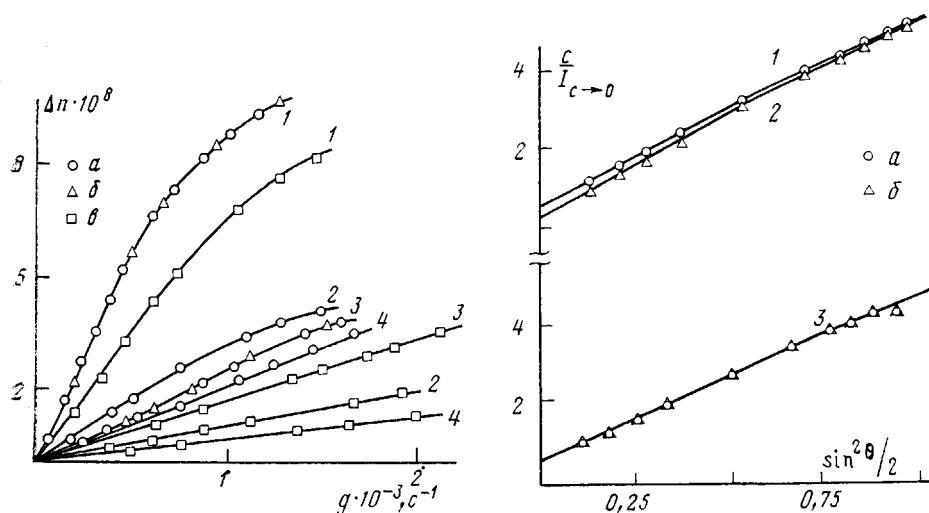


Рис. 1. Зависимость Δn от градиента скорости g для растворов ПАА в смеси вода – ацетон ($\gamma=0,15$) для исходных растворов (а) и после обработки при G_1 (б) и G_2 (в). Концентрации растворов 0,18 (1); 0,13 (2); 0,06 (3) и 0,04% (4)

Рис. 2. Зависимость величины c/l от угла рассеяния θ для растворов ПАА в смеси вода – ацетон ($\gamma=0,15$) до (а) и после (б) воздействия гидродинамического поля G_2 . Начальная концентрация раствора 0,13 (1, 2) и 0,013 г/дл (3)

гидродинамического поля, не сопровождающегося заметным падением ММ: изменение конформационных свойств макромолекул [5], образование надмолекулярных частиц [8–11], образование свободных радикалов [1, 12].

Основная цель данной работы – детальное сопоставление экспериментальных параметров, характеризующих ММ и конформационные свойства макромолекул до и после воздействия на них гидродинамического поля. Для решения поставленных задач была выбрана следующая схема эксперимента: раствор полимера, молекулярные параметры которого были детально определены оптическими и гидродинамическими методами, помещали между коаксиальными цилиндрами динамооптиметра [14]. В течение 30 мин раствор подвергали воздействию сдвигового гидродинамического поля с градиентами $G_1=3 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$ или $G_2=6 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$ в зависимости от параметров используемого динамооптиметра. Для краткости обозначим подобную процедуру «обработкой». Затем раствор вновь детально исследовали методами светорассеяния [15], седиментационного анализа и ДЛП [14]. Величины G_1 и G_2 соответствуют переходному режиму от ламинарного к турбулентному. Все измерения ДЛП проводили только при ламинарном течении, когда $g < G_1$. Растворы полиоксиэтилена (ПОЭ) в бензole подвергали также воздействию турбулентного потока, создаваемого лопастной мешалкой (1500 об/мин).

Исследовали негидролизованный полиакриламид (ПАА) ($M_{SD}=8,7 \cdot 10^6$, $[\eta]_{H_2O}=14,9 \text{ дL/g}$), гидролизованный полиакриламид (ГПАА) ($M_{SD}=9,3 \cdot 10^6$, $[\eta]_{10\% NaCl}=15,7 \text{ дL/g}$, степень гидролиза $\alpha \approx 25\%$) и ПОЭ ($M_w=2,7 \cdot 10^6$, $[\eta]=12 \text{ дL/g}$ в бензole).

Для ПАА воспроизводимые результаты по ДЛП получали при градиентах скорости $g \leq (1,5-2) \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$ в водных или водно-ацетоновых растворах (объемная доля ацетона 0,15). Обработка растворов приводила к необратимому изменению величины ДЛП Δn (рис. 1), величина $\Delta n/g$ для различных концентраций уменьшается в 2–3 раза. При этом характеристическая вязкость $[\eta]$ уменьшилась на $\sim 30\%$. Обработка раствора практически не изменила ход зависимости угла ориентации α от g , что свидетельствует об отсутствии заметного изменения ММ образца.

Для тех же самых растворов проводили измерения светорассеяния до и после воздействия на них гидродинамического поля. Исследовали растворы с начальной концентрацией $c=0,13$ (серия 1) и 0,013 г/дл (серия 2) с целью дополнительного выяснения влияния концентрации раствора на поведение ПАА в гидродинамическом поле. Все растворы очищали центрифугированием при 15 000 об/мин в течение 1 ч.

На рис. 2 представлены результаты двойной экстраполяции обратной

интенсивности рассеяния I (углы рассеяния θ от 40 до 150°). Видно, что в случае более концентрированного раствора интенсивность рассеяния (пропорциональная ММ) после обработки возросла (кривая 2) по сравнению с исходным раствором (кривая 1). При этом для угла $\theta=90^\circ$ $I_{\text{обр}}/I_{\text{исх}}=1,1$, а при $\theta\rightarrow 0$ $I_{\text{обр}}/I_{\text{исх}}\approx 2$. Соответственно изменился и угол начального наклона, характеризующий средние размеры макромолекул: $(\overline{R^2})_{\text{обр}}^{1/2}/(\overline{R^2})_{\text{исх}}^{1/2}=1,3$. Наблюдали также уменьшение второго вириального коэффициента A_2 : $A_2_{\text{обр}}/A_2_{\text{исх}}=0,8$. При уменьшении концентрации раствора в 10 раз гидродинамическое поле не привело в пределах погрешности измерений к изменению интенсивности рассеяния, не изменился и начальный наклон графика (кривая 3). Таким образом, полученные экспериментальные данные свидетельствуют об отсутствии деструкции полимера в растворах.

Аналогичные результаты получены при сравнительном исследовании седиментации и диффузии тех же растворов. Значения M_{sd} , определенные по формуле Сведберга, удовлетворительно согласуются с M_w .

Анализ экспериментальных данных для растворов ПАА показал, что наблюдаемая оптическая анизотропия обусловлена эффектом формы $[n]_f$ [14], вклад собственной анизотропии $[n]_f/[\eta]=-2\cdot 10^{-10}$ молекул ПАА мал, и его можно не учитывать. Для исходного раствора ПАА величина $([n]_f)_0\approx 400\cdot 10^{-8}$, для обработанного $([n]_f)_g\approx 200\cdot 10^{-8}$. Прямыми экспериментами показали, что уменьшение M_{sd} и M_w отсутствует, и величина инкремента показателя преломления $\partial n/\partial c$ не меняется при воздействии гидродинамического поля. Тогда, согласно формуле [14]

$$[n]_f = \frac{(\partial n/\partial c)^2 (n_s^2 + 2)^2 M_f(p)}{2\pi R T n_s},$$

уменьшение $[n]_f$ обусловлено уменьшением $f(p)$, чувствительной к изменениям асимметрии молекулярного клубка p . Следовательно, уменьшение $[n]_f$ логично связать с изменением конформации полимерного клубка, а именно уменьшением асимметрии макромолекулы. Для исходного раствора ПАА величина $([n]_f)_0$ соответствует $p=2,5$, а для обработанного величина $([n]_f)_g$ соответствует $p=2$. Таким образом, небольшое изменение величины p (от $2,5$ до 2) приводит к уменьшению $[n]_f$ в 2 раза. Такое уменьшение p должно, согласно теории [14] для вязкости суспензии эллипсоидальных частиц, привести к небольшому изменению характеристической вязкости $[\eta]$ в соответствии с формулой

$$[\eta] = \bar{v} v(p),$$

где \bar{v} — удельный парциальный объем частицы; $v(p)$ — функция, показывающая во сколько раз величина $[\eta]$ для эллипсоида больше, чем для шара того же объема. Изменение p от $2,5$ до 2 соответствует уменьшению $[\eta]$ на $15-20\%$. Именно такие изменения вязкости наблюдали в проведенных экспериментах.

Следует подчеркнуть, что изменение конформации макромолекул ПАА в результате воздействия на них гидродинамического поля происходит необратимо и для полимеров с ММ, превышающим некоторую граничную величину, $M\geqslant 2\cdot 10^6$. Поэтому трудно объяснить полученные экспериментальные результаты смещением фазовой диаграммы полимерного раствора в область уменьшения термодинамической стабильности [16], хотя и наблюдается уменьшение второго вириального коэффициента A_2 и образование межмолекулярных агрегатов. Принимая во внимание, что нестабильность водных растворов пропорциональна сдвиговому напряжению $\Delta\tau=\eta_0 g$, можно предположить, что при достижении определенного значения g с учетом конформационного состояния макромолекул энергия гидродинамического поля становится достаточной для возникновения свободных радикалов [12], приводящих к образованию как внутри-, так и межмолекулярных связей.

Представляло интерес провести аналогичные исследования с ГПАА,

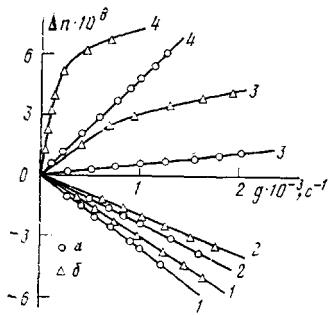


Рис. 3

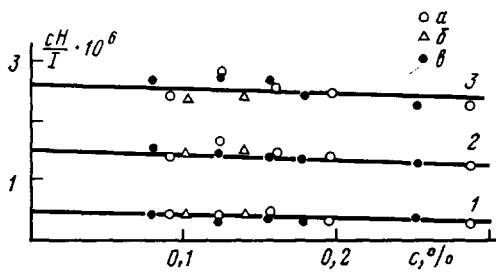


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость Δn от градиента скорости g для водных растворов ГПАА до (а) и после (б) обработки растворов при $G_2 = 11,5$ (1, 2), 3 (3) и 4,7 (4); концентрация 0,08 (1); 0,06 (2); 0,06 (3) и 0,09 (4)

Рис. 4. Зависимость величины cH/I (H — оптическая постоянная) от концентрации c ПОЭ в бензole для исходных растворов (а), после воздействия гидродинамического поля (б) и после перемешивания (в) раствора высокоскоростной лопастной мешалкой [20] при 1500 об/мин. $\theta = 45^\circ$ (1), 90° (2) и 135° (3)

конформацию молекул которого можно направлению менять изменением pH среды и ионной силы раствора μ .

Рассмотрим влияние сдвигового гидродинамического поля на величину двойного лучепреломления Δn растворов ГПАА при разных pH и постоянном значении $\mu = 0,006$ моль/л. Как видно из рис. 3, при $pH=11,5$ ($[\eta]=52$ дл/г) наблюдается отрицательное по знаку Δn . Величина оптического коэффициента сдвига $[n]/[\eta] \approx -7 \cdot 10^{-10}$. Это значение в 3 раза больше (по абсолютной величине), чем собственная анизотропия $[n]/[\eta] = -2 \cdot 10^{-10}$ молекул ПАА из-за возрастания термодинамической жесткости полимера при его ионизации. Обработка растворов ГПАА при $pH=11,5$ приводит к изменению $(\Delta n/g)_{g \rightarrow 0}$ всего на $\sim 10\%$, а величина $\eta_{отн}$ даже возрастает на 8–10%.

Таким образом, в реализованных условиях растворы оказались практически стабильными к воздействию сдвигового потока с $G_2 = 6 \cdot 10^3$ с $^{-1}$. Переход от $pH=11,5$ в область кислых растворов сопровождается уменьшением характеристической вязкости ($pH=4,7$, $[\eta]=40$ дл/г; $pH=3$, $[\eta]=-5$ дл/г). Это приводит к изменению знака Δn с минуса на плюс из-за возрастания эффекта формы $[n]$, и уменьшения вклада величины собственной анизотропии $[n]/[\eta]$. Казалось бы, что такая свернутая макромолекула должна быть стабильна к воздействию ламинарного потока, если иметь ввиду только разрыв молекулярной цепи. Однако это не так. Как видно из рис. 3, величина $(\Delta n/g)_{g \rightarrow 0}$ увеличивается после обработки при $pH=4,7$ и 3 соответственно в 6 и 10 раз, а $\eta_{отн}$ уменьшается на 30–40%.

В этих условиях количественная интерпретация полученных экспериментальных данных осложнена, так как обработка раствора приводит к двум противоположным процессам: с одной стороны — уменьшению величины ρ и $\Delta n/g$, с другой — появлению в растворе надмолекулярных частиц [17], приводящих, как известно, к увеличению $\Delta n/g$. Наличие надмолекулярных частиц в растворе находит подтверждение при анализе результатов, полученных методом светорассеяния.

Как и для ПАА, были проведены сравнительные исследования светорассеяния, седиментации и диффузии растворов ГПАА до и после воздействия гидродинамического поля. Исследовали те же растворы, что и при измерении ДЛП. Исходные концентрации растворов $c=0,01$ дл/г, $pH=3$. Молекулярные параметры исходного раствора, полученные по светорассеянию (обработка результатов по методу двойной экстраполяции) и гидродинамическими методами, находятся в хорошем согласии: $M_w = 9,7 \cdot 10^6$, $M_{sd} = 9,3 \cdot 10^6$. Для раствора, подвергавшегося воздействию гидродинамического поля при углах рассеяния $\theta=90^\circ$ и более, как и в случае ПАА (рис. 2), интенсивность рассеяния I мало отличается от I

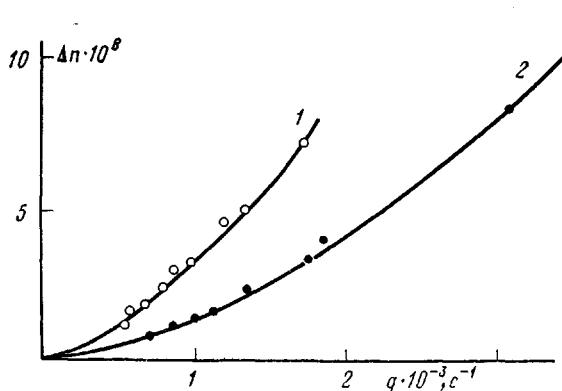


Рис. 5. Зависимость Δn от градиента скорости g для растворов ПОЭ ($c=0,1\%$) исходного (1) и после воздействия гидродинамического поля (2)

исходного раствора (возросла на 10–20%), в то время как в области $\theta < 60^\circ$ I увеличилась весьма значительно. Такое изменение характерно для молекулярных растворов в случае, когда основная масса полимера не изменила своих молекулярных характеристик, но в растворе образовалось небольшое число крупных частиц (агрегатов), искажающих форму индикаторы светорассеяния на малых углах [15, 18].

Известно, что наличие надмолекулярных частиц в значительно меньшей степени влияет на значение ММ, полученных гидродинамическими методами. Несмотря на то что характер концентрационных зависимостей $1/S$ и D исходного и обработанного растворов заметно различается вследствие различия взаимодействий в растворе, эти величины при экстраполяции к $c \rightarrow 0$ дают совпадающие (в пределах погрешности эксперимента) значения M_{sp} , хорошо коррелирующие с данными по светорассеянию.

ГПАА представляет собой фактически сополимер акриловой кислоты и акриламида. В таком сополимере кроме электростатического взаимодействия заряженных групп COO^- , существенный вклад в конформацию клубка вносят неэлектростатические взаимодействия недиссоциированных карбоксильных COOH и амидных групп [19]. В кислой среде ($\text{pH}=3$), когда ионизация COOH -групп полностью подавлена, и степень гидратации макромолекул минимальна, взаимодействие амидных и карбоксильных групп ГПАА проявляется в максимальной степени и приводит к сильному сворачиванию полимерного клубка. Именно в этих условиях ГПАА обладает минимальной стабильностью. Разрушение взаимодействия карбоксильных и амидных групп при диссоциации групп COOH приводит к разворачиванию полииона, которое тем больше, чем меньше μ . Стабильность растворов в гидродинамическом поле обусловлена, по-видимому, удаленностью карбоксильных и амидных групп друг от друга в сильно развернутом полиионе ГПАА ($\text{pH}=11,5$; $\mu=0,006$ моль/л, $[\eta]=-52$ дл/г). Отметим, что экспериментальные данные по исследованию стабильности растворов ГПАА при разных значениях pH в ламинарном потоке качественно совпадают с экспериментальными данными по изучению эффективности снижения гидродинамического сопротивления при турбулентном течении этих же растворов [20].

Аналогичные изменения конформационных характеристик макромолекул при воздействии на них гидродинамических полей можно наблюдать и в других системах полимер – растворитель. Так, для системы ПОЭ – бензол, как и в случае водных растворов ПАА, воздействие гидродинамического поля приводит к заметному уменьшению характеристической вязкости $[\eta]$, тогда как интенсивность светорассеяния остается в пределах погрешности эксперимента постоянной (рис. 4), что свидетельствует о постоянстве ММ. Существенно меняется паряду с $[\eta]$ оптическая анизотропия макромолекул (рис. 5). Для системы ПОЭ – бензол величина $(\partial n / \partial c) \approx 0$ и наблюдаемое ДЛП обусловлено собственной анизотропией молекул ПОЭ. Ход зависимости $\Delta n = f(g)$ (рис. 5) для исходного

раствора (кривая I) характерен для макромолекул с малой термодинамической жесткостью цепи [14]. Обработка раствора приводит к существенному изменению хода кривой $\Delta n=f(g)$, что свидетельствует об увеличении жесткости цепи. Это подтверждает предположение о возникновении внутримолекулярных сшивок.

Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что изменения, происходящие в растворах ПАА, ГПАА и ПОЭ, не могут быть сведены просто к разрыву макромолекул. Всю совокупность экспериментальных данных можно объяснить, предположив возможность образования внутри- и междумолекулярных (в зависимости от концентрации полимера в растворе) полимер-полимерных сшивок. Их природа может быть как химической (образование радикалов и их дальнейшие превращения), так и физической (по типу взаимодействий в ориентированных аморфных полимерах). В настоящей работе, однако, нет прямых экспериментальных данных, которые могли бы свидетельствовать в пользу того или иного механизма образования сшивок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Казале А., Портер Р. Реакция полимеров под действием напряжений. Л., 1983.
2. Барамбайм Н. К. Механохимия высокомолекулярных соединений. М., 1978. 384 с.
3. Ting R. Y., Little R. C. // Nature Phys. Sci. 1978. V. 241. № 8. P. 42.
4. Kim O. K., Little R. C., Paterson R. W. // Nature. 1974. V. 250. № 2. P. 408.
5. Kulicke W. M., Knewske R., Klein J. // Prog. Polymer Sci. 1982. V. 8. № 4. P. 373.
6. Nagashira W., Tsunoda T. // J. Appl. Polymer Sci. 1977. V. 21. № 4. P. 1149.
7. Hunston P. L., Zakin J. L. // Polymer Engng Sci. 1980. V. 20. № 7. P. 517.
8. Кленин С. И., Любина С. Я., Барановская Й. А., Макогон Б. П., Курлянкина В. И. // III конф. «Водорасторицые полимеры и их применение». Иркутск, 1987. С. 132.
9. Макогон Б. П., Быкова Е. Н., Безрукова М. А., Кленин С. И., Иванюта Ю. Ф., Торяник А. И., Повх И. Л. // Инж. физ. журн. 1985. Т. 49. № 3. С. 378.
10. Кленина О. В., Фомина В. Н., Кленин В. И., Кленин С. И., Быкова Е. Н., Медведев Г. П., Миловская Е. Б. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 2. С. 271.
11. Кленин В. И., Колнибоготчук Н. К., Шпакова Н. А. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 3. С. 208.
12. Ступникова Т. В., Макогон Б. П., Вышкина Т. В., Повх И. Л. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 7. С. 1380.
13. Васецкая Н. Г., Поселевич В. А., Пилипенко В. Н. // Некоторые вопросы механики сплошной среды. М., 1978. С. 55.
14. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М., 1964. С. 103, 536.
15. Эскин В. Е. Рассеяние света растворами полимеров и свойства макромолекул. Л., 1986.
16. Френкель С. Я., Ельяшевич Г. К. Ориентационные явления в растворах и расплавах. М., 1980. С. 279.
17. Колнибоготчук Н. К., Любина С. Я., Кленин С. И., Курлянкина В. И., Молотков В. А., Кленин В. И., Солонина Н. А. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 5.
18. Guniberti C., Bianchi U. // Polymer. 1974. V. 15. № 6. P. 346.
19. Кленина О. В., Лебедева Л. Г. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 10. С. 2053.
20. Макогон Б. П., Павелко М. М., Кленин С. И., Повх И. Л., Молотков В. А., Курлянкина В. И., Иванюта Ю. Ф. // Инж.-физ. журн. 1986. Т. 51. № 1. С. 47.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
4.10.88

S. I. Klenin, S. Ya. Lyubina, I. A. Baranovskaya,
Ye. N. Bykova, B. P. Makogon, V. A. Molotkov

CHANGE OF MOLECULAR MASS CHARACTERISTICS OF POLYACRYLAMIDE AND POLYOXYETHYLENE UNDER THE ACTION OF HYDRODYNAMIC FIELDS

Summary

Molecular characteristics of nonhydrolyzed and hydrolyzed PAM and POE before and after the action of shear hydrodynamic field with rate gradients being equal to $3 \cdot 10^3$ and $6 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ during 30 min have been studied by sedimentation, light scattering, flow birefringence and viscometry methods. The action of the hydrodynamic field results in the irreversible change of the intrinsic viscosity, birefringence, termination angle, square-average radius of gyration of a macromolecule, second virial coefficient. The M_w and M_{SD} values retain constant or are increased. Solutions of hydrolyzed PAM are the most stable at pH=11.5. Comparison and analysis of experimental data point out the absence of degradation, the observed change of molecular parameters can be a result of the change of structure-conformational properties of macromolecules.