

УДК 541.64:536.7:546.212

## ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ СИСТЕМЫ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИД + ВОДА В ГИДРОДИНАМИЧЕСКОМ ПОЛЕ

© 1993 г. В. И. Кленин, Н. К. Колниболотчук, Н. А. Солонина

Научно-исследовательский институт химии Саратовского университета  
410600 Саратов, Астраханская, 83

Поступила в редакцию 30.08.92 г.

Изучено формирование частиц в водных растворах полиэтиленоксида в условиях ламинарного и турбулентного потока в диапазоне концентраций 0.001 - 10 г/дл и температур 20 - 80°C. Полученные данные обусловлены смещением фазового разделения жидкость-кристалл (ликвидус-2) в область разбавленных растворов.

Фазовый анализ системы полиэтиленоксид (ПЭО) + вода в гидродинамическом поле представляет собой важную и актуальную задачу в связи с применением ПЭО в качестве агента снижения гидродинамического сопротивления в турбулентных потоках.

Обзор литературных данных [1, 2] показывает, что воздействие гидродинамического поля на структуру полимерных систем многообразно и задача его термодинамического анализа достаточно сложна. Установлено, что наложение гидродинамического поля приводит к существенному изменению уравнения состояния и, как следствие, к смещению области фазового разделения. В системе ПЭО + вода смещение области фазового разделения наблюдали в сдвиговом [3] и продольном [4] поле.

В работах [5 - 7] обнаружена новая морфологическая форма кристаллитов в системе ПЭО + вода, состояние которой описывается ликвидусом-2, расположенным в области малых концентраций полимера. В настоящей работе изучено влияние гидродинамического поля на положение ликвидуса-2.

Использовали промышленные образцы полимера зарубежного и отечественного производства: ПЭО-1 (WSR-301, США) с  $M = 1.4 \times 10^6$ , ПЭО-2 ("Карболит") с  $M = 3.5 \times 10^6$ , ПЭО-3 (ФРГ) с  $M = 4.9 \times 10^4$ , ПЭО-4 (ФРГ) с  $M = 5 \times 10^3$ . ПЭО-1, ПЭО-2 растворяли в дистиллированной воде при 25°C в течение 1 сут, а ПЭО-3, ПЭО-4 в течение 1 ч. Гидродинамическое поле создавали в приборе типа Куэтта [8] в режимах ламинарного и турбулентного течения. Массово-объемную концентрацию  $M$  и размер частиц определяли методом спектра мутности [9] на приборе КФК-2 путем отбора проб через определенные промежутки времени. После измерений пробу возвращали в прибор. Специальные опыты показали, что частицы не растворяются по прекращению действия гидродинамического поля.

Температурную зависимость мутности определяли на высокотемпературном фотометре в герметической кювете с кварцевыми стеклами.

Воздействие гидродинамического поля на водные растворы всех исследованных образцов ПЭО приводит к формированию частиц новой фазы. Их размер, концентрация, а также степень фазового превращения  $\dot{M}/c$  ( $c$  – концентрация исходного раствора) увеличиваются со временем действия гидродинамического поля, достигая величины, характерной для данного режима и системы (рис. 1).

В условиях турбулентного потока процесс формирования частиц происходит более интенсивно по сравнению с ламинарным (рис. 1, кривые 1 и 2).

В турбулентном потоке частицы образуются даже в растворах с концентрацией  $c \leq 0.01$  г/дл (рис. 1, кривые 3, 4). По мере уменьшения концентрации раствора степень фазового превращения увеличивается. Так, за 10 мин пребывания растворов ПЭО-1 в турбулентном режиме степень фазового превращения составляет  $\dot{M}/c = 0.5$ ; 5 и 12% при исходной концентрации растворов  $c = 0.1$ ; 0.01; 0.001 г/дл соответственно.

Скорость формирования частиц в турбулентном потоке  $K = \frac{\tau - \tau_0}{t}$ , ( $\tau_0$  – мутность исходного раствора;  $\tau$  – мутность системы после воздействия гидродинамического поля,  $t$  – время) экстремально зависит от концентрации полимера при 20°C (рис. 2).

Влияние температуры на кинетику формирования частиц изучали на образцах ПЭО-1, ПЭО-2, ПЭО-3. Более подробно исследованы водные растворы ПЭО-3, которые в отличие от растворов высокомолекулярных ПЭО оказались термостабильными, сохраняя значения вязкости, темпера-

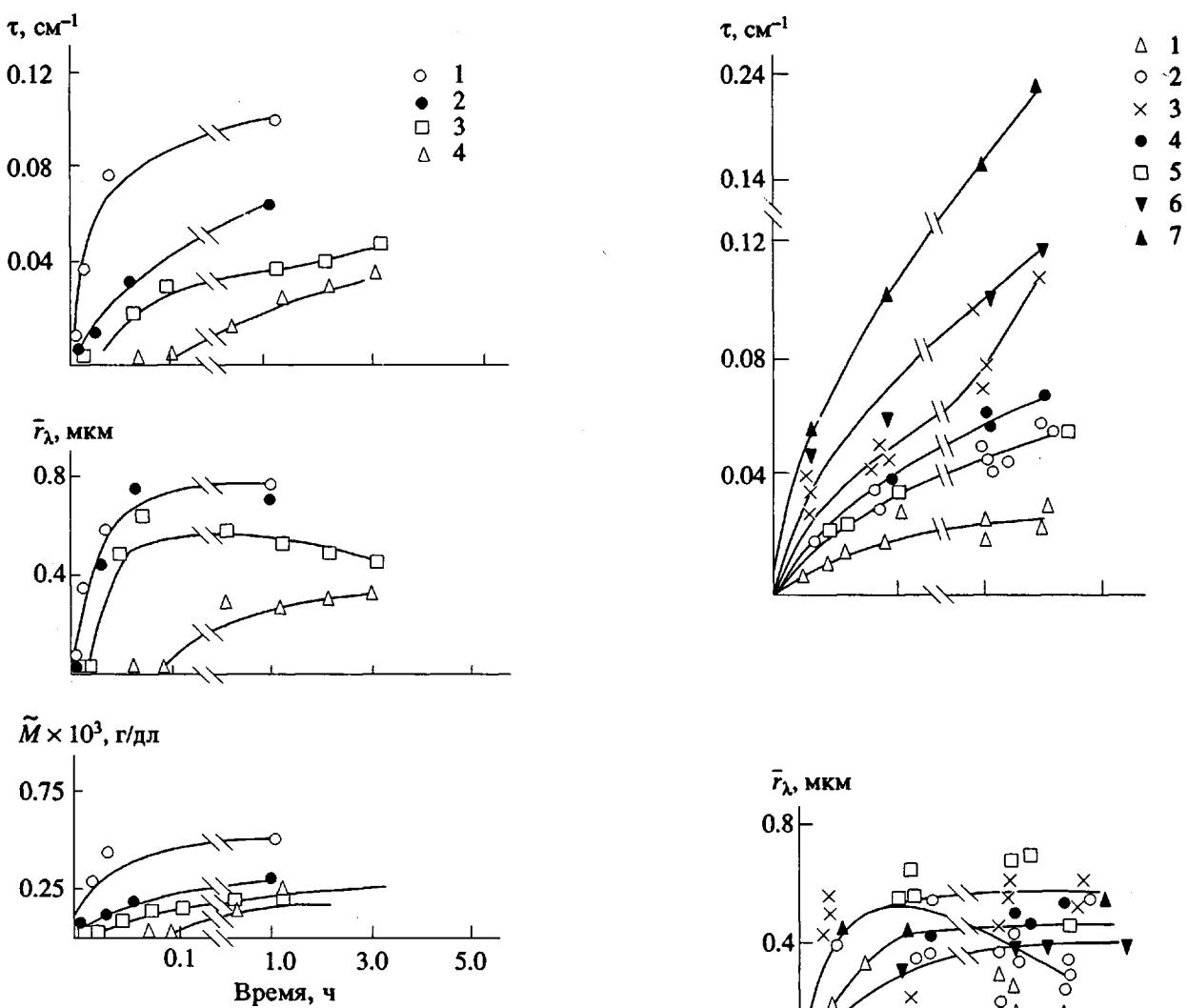


Рис. 1. Формирование частиц в водных растворах ПЭО-1 концентрации 0.1 (1, 2); 0.01 (3); 0.001 г/дл (4) при 22°C в турбулентном (700 об/мин) (1, 3, 4) и ламинарном (30 об/мин) (2) режимах течения.  $\tau$  – мутность системы при  $\lambda = 540$  нм;  $r_{\lambda}$  – средний размер частиц;  $\tilde{M}$  – массово-объемная концентрация частиц.

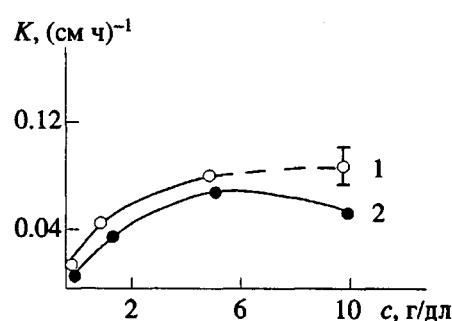


Рис. 2. Концентрационная зависимость скорости формирования частиц в водных растворах ПЭО-3 при 50 (1) и 20°C (2).

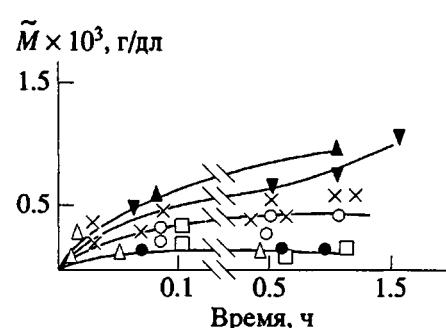


Рис. 3. Влияние температуры на кинетику формирования частиц в водных растворах ПЭО-3 ( $c = 10$  г/дл) при 22 (1), 44 (2), 49 (3), 55 (4), 64 (5), 70 (6) и 80°C (7).

туры фазового разделения жидкость–жидкость независимо от циклов нагревание–охлаждение.

Повышение температуры в диапазоне  $20 \leq T \leq 80^\circ\text{C}$  интенсифицирует формирование частиц (рис. 3).

Специальные опыты показали влияние на кинетику формирования частиц времени хранения воздушно-сухого порошка ПЭО-2. Через полгода хранения полимера массово-объемная концентрация частиц, формирующихся в турбулентном потоке при  $c = 0.01 \text{ г/дл}$  и температуре  $22^\circ\text{C}$ , возрастает на 30%.

Сравнение кинетических кривых параметров частиц в водных растворах с  $c = 10 \text{ г/дл}$  ПЭО-3 и ПЭО-4 в одинаковых гидродинамических условиях показывает, что степень фазового превращения с ростом ММ увеличивается.

Для выяснения морфологии частиц, сформировавшихся в водных растворах ПЭО в турбулентном потоке, изучали их поведение при нагревании. Частицы начинают растворяться при  $100^\circ\text{C}$ , а полное растворение (плавление) наступает при повышении температуры до  $120^\circ\text{C}$  и при последующем охлаждении системы до  $25^\circ\text{C}$ . При  $T \geq 100^\circ\text{C}$  в системе ПЭО + вода происходит фазовое разделение типа жидкость–жидкость, проявляющееся в интенсивном помутнении системы. Однако в этих же условиях частицы, сформировавшиеся в гидродинамическом поле, растворяются, на что указывает уменьшение их параметров по охлаждении системы до  $25^\circ\text{C}$  по сравнению с началом опыта. Для идентификации фазовой природы частиц в данных опытах критическое значение имеет существенное различие времен релаксации фазового разделения жидкость–жидкость и жидкость–кристалл, что обсуждено в работе [5].

Частицы, образовавшиеся при действии гидродинамического поля на водные растворы ПЭО при всех исследованных концентрациях, плавятся при высокой температуре. Из этого следует существование правой ветви на температурной зависимости скорости формирования частиц  $K = K(T)$ , когда  $K$  убывает с повышением температуры. Таким образом, и температурная, и концентрационная зависимости  $K = K(T)$  и  $K = K(c)$  являются экстремальными функциями, что характерно для формирования частиц кристаллического типа.

Итак, в условиях гидродинамического поля в водных растворах ПЭО формируются частицы кристаллической природы, что указывает на смещение ликвидуса-2 по концентрационной оси в область разбавленных растворов на три десятичных порядка. Скорость формирования частиц и степень фазового превращения определяются положением конфигуративной точки на фазовой диаграмме ( $T, c$ ), гидродинамическим режимом, ММ полимера. Смещение фазовых превращений в системе ПЭО + вода в область низких концентраций по полимеру имеет важ-

ное практическое значение в связи с применением ПЭО в качестве добавок, снижающих гидродинамическое сопротивление. Широкий концентрационный диапазон формирования частиц свидетельствует о возможности их образования как в концентрированных растворах, инжектируемых в активную зону, так и в разбавленных растворах самой активной зоны. Представляется также важным существование индукционного периода формирования частиц в растворах с  $c = 0.001 \text{ г/дл}$  (рис. 1, кривая 4). При образовании нерастворимых частиц из молекул с высокой гидродинамической активностью естественно ожидать уменьшения эффекта снижения гидродинамического сопротивления. Такие результаты получены в работе [10]. В то же время есть примеры увеличения показателя снижения гидродинамического сопротивления при формировании частиц из растворов кристаллизующихся полимеров [11, 12]. По-видимому, в этом направлении необходимы дальнейшие исследования с системами для различных положений конфигуративной точки относительно области фазового разделения с учетом ее смещения в гидродинамическом поле.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров / Под ред. Малкина А.Я., Папкова С.П. М.: Химия, 1980.
2. Vrahopoulos-Gilbert E., Mc Hugh A. // Macromolecules. 1980. V. 17. N. 12. P. 2657.
3. Вшивков С.А., Тагер А.А., Беньковский А.Д. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 8. С. 603.
4. James D., Saringer T. // J. Non-Newtonian Fluid Mechanics. 1982. V. 11. N. 3/4. P. 317.
5. Кленин В.И., Колниболотчук Н.К., Солонина Н.А., Иванюта Ю.Ф., Панина Н.И. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 3. С. 636.
6. Кленин В.И., Колниболотчук Н.К., Солонина Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 10. С. 2076.
7. Кленин В.И., Колниболотчук Н.К., Солонина Н.А. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 32. № 6. С. 425.
8. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
9. Кленин В.И., Щеголев С.Ю., Лаврушин В.И. Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. Саратов, 1977.
10. Макогон Б.П. Автореф. дис. ... канд. физ. наук. Л: ИВС, 1989.
11. Несын Г.В., Манжай В.Н., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 9. С. 714.
12. Несын Г.В. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М: МГУ, 1987.

# Phase Analysis of the System Poly(Ethylene Oxide) + Water in a Hydrodynamic Field

V. I. Klenin, N. K. Kolnibolotchuk, and N. A. Solonina

*Scientific Research Chemistry Institute of Saratov State University, Ul. Astrakhanskaya 83, Saratov, 410600 Russia*

**Abstract** – The formation of particles in aqueous solutions of poly(ethylene oxide) under laminar and turbulent flow conditions and concentrations ranging from 0.001 to 10 g/l and temperatures 20 - 80°C was studied. The effects observed are due to the shift of the phase separation liquid-crystal (liquidus-2) towards dilute solutions.