

*В.В. Макогон*

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
ИНСТИТУТ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

На правах рукописи

МАКОГОН Борис Петрович

УДК 532.77:532.5:532.135

**СТРУКТУРА, ГИДРОДИНАМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ  
И НЕСТАБИЛЬНОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ  
ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА И ПОЛИАКРИЛАМИДА**

Специальность 01.04.19 — физика полимеров

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

ЛЕНИНГРАД — 1989



Работа выполнена в Донецком государственном университете и в лаборатории физики и гидродинамики растворов полимеров Донецкого института советской торговли.

Научные руководители: доктор технических наук, профессор Ю. Ф. Иванюта; кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник С. И. Кленин.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор С. Я. Френкель; доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник Э. Л. Аэро.

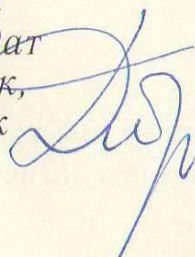
Ведущее предприятие — Охтинское ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-производственное объединение «Пластполимер».

Защита диссертации состоится «26» октября 1989 г. в 10 часов на заседании специализированного совета Д 002.72.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора наук при Институте высокомолекулярных соединений АН СССР, 199004, Ленинград, Большой проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИВС АН СССР.

Автореферат разослан «15» сентября 1989 г.

Ученый секретарь  
специализированного совета  
при ИВС АН СССР, кандидат  
физико-математических наук,  
старший научный сотрудник



Д. А. ДМИТРОЧЕНКО



## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Малые (порядка 0,001 %) добавки высокомолекулярных полимеров позволяют на 70–75 % снизить коэффициент гидродинамического сопротивления турбулентных потоков и получить ряд технических эффектов: повысить скорость движения судов, увеличить дальность струи при тушении пожаров, повысить разрушающую способность струи гидропушки.

Широкому и рациональному использованию явления снижения турбулентного трения препятствует отсутствие надежной теории, учитывающей гидродинамические и физико-химические аспекты явления, и нестабильность полимерных растворов в гидродинамическом поле.

Изучение молекулярных аспектов снижения гидродинамического сопротивления и нестабильности полимерных растворов является актуальной проблемой, так как оно необходимо для построения механизмов этих явлений, правильного подбора добавок с учетом конкретных условий применения и повышения устойчивости растворов к воздействию гидродинамического поля.

Цель работы – изучение молекулярных аспектов явления снижения гидродинамического сопротивления добавками полиэтиленоксида (ПЭО) и полиакриламида (ПАА) и нестабильности их водных растворов в гидродинамическом поле.

В задачи работы входило:

1. Изучение структуры водных растворов ПЭО и ПАА при варьировании температуры и pH среды.
2. Исследование влияния молекулярных характеристик полимеров и структуры их растворов на величину эффекта снижения гидродинамического сопротивления.
3. Выяснение причин нестабильности водных растворов ПЭО и ПАА в гидродинамическом поле.

Основные результаты и положения, выносимые на защиту:

1. Методы определения чисел гидратации полимеров, первый из которых основан на разных скоростях испарения гидратной и несвязанной воды, а второй – на данных об изменении подвижности молекул воды в растворе при повышении концентрации полимера.

2. Наличие связи между структурой и термодинамическими свойствами водных растворов ПЭО и ПАА, с одной стороны, и эффек-



том снижения гидродинамического сопротивления, с другой стороны, заключающейся в том, что все явления, способствующие переходу макромолекул в конформацию сильно набухшего и легко деформируемого клубка приводят к повышению их гидродинамической эффективности, в то время как приближение конформации к глобулярной сопровождается уменьшением их способности снижать турбулентное трение.

3. Корреляцию между характеристиками сдвигового, продольного и турбулентного течений, свидетельствующую о том, что в основе механизма снижения турбулентного трения лежит способность больших, легко деформирующихся макромолекул обеспечивать уменьшение сдвиговой и увеличение продольной вязкости в некотором диапазоне скоростей течения раствора.

4. Гипотезу механизма неустойчивости исследуемых растворов при воздействии гидродинамического поля, согласно которой образующиеся в результате отрыва атомов водорода макрорадикалы вступают в реакции рекомбинации и приводят к появлению внутри- и межмолекулярных сшивок, следствием чего является уменьшение характеристической вязкости и гидродинамической эффективности полимера.

Научная новизна работы. Многие экспериментальные данные к моменту их публикации были получены впервые. Это относится к измеренным в широком интервале температур плотности и сжимаемости растворов, скорости распространения ультразвука, числам гидратации ПЭО и ПАА, градиентным зависимостям вязкости разбавленных растворов, эффекту снижения гидродинамического сопротивления, а также к сравнительному определению молекулярных масс ПЭО и ПАА прямыми методами до и после воздействия гидродинамического поля.

Предложены и реализованы два метода определения чисел гидратации полимеров в растворе.

Изучено влияние конформации макромолекул и качества растворителя на величину эффекта снижения гидродинамического сопротивления. Показано наличие корреляций между ламинарными (сдвиговыми и продольными) и турбулентными течениями полимерных растворов. Предложена гипотеза механизма неустойчивости водных растворов ПЭО и ПАА в гидродинамическом поле, основанная на изменении структуры макромолекул в результате образования полимер-полимерных сшивок.

Практическая значимость работы. Измеренные в широком интер-



вале температур значения плотности, сжимаемости и чисел гидратации использованы при построении структуры водных растворов ПЭО и ПАА методом машинного моделирования. Экспериментальные результаты по влиянию молекулярных характеристик ПЭО и ПАА и структуры их водных растворов на снижение гидродинамического сопротивления использованы в ЦНИИ им. акад. А.Н. Крылова при разработке требований к гидродинамически активным добавкам. Эти данные необходимы также при построении молекулярной теории явления снижения турбулентного трения и при практическом подборе полимеров для снижения сопротивления в конкретных условиях.

Предложенная гипотеза механизма неустойчивости исследуемых растворов в гидродинамическом поле позволяет наметить некоторые пути повышения устойчивости растворов.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались на II и III Всесоюзных конференциях "Водорастворимые полимеры и их применение" (Иркутск, 1982 и 1987 гг.); III Всесоюзной конференции по механике аномальных систем (Баку, 1982 г.); XII Всесоюзном симпозиуме по реологии (Юрмала, 1982 г.); XXIII Сибирском теплофизическом семинаре "Экспериментальные исследования пристенных турбулентных течений" (Новосибирск, 1983 г.); VIII Всесоюзной конференции по коллоидной химии и физикохимической механике (Ташкент, 1983 г.); VI Республиканской конференции по физико-химии, технологии получения и применения промывочных жидкостей, дисперсных систем и тампонажных растворов (Ивано-Франковск, 1985 г.); научных конференциях Донецкого госуниверситета (Донецк, 1978-1987 гг.), научных семинарах в Институте высокомолекулярных соединений АН СССР (Ленинград, 1980-1988 гг.); научном семинаре в Институте тепло- и массообмена АН БССР (Минск, 1985 г.).

Публикации. Диссертация написана по материалам 27 публикаций. Основные из них перечислены в конце автореферата.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти разделов, заключения и списка цитированной литературы (195 ссылок). Диссертация изложена на 152 страницах, содержит 5 таблиц и 35 рисунков.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение.

Во введении обосновывается актуальность работы, определяют-



ся цель и задачи исследования, приводятся положения, выносимые на защиту, и краткое содержание работы.

## I. Аналитический обзор литературы

I.1. Снижение гидродинамического сопротивления и его физико-химические основы. I.2. Деградация полимеров в турбулентных потоках. I.3. Основные итоги анализа литературы и задачи исследования.

Критический обзор литературных данных свидетельствует о том, что явление снижения гидродинамического сопротивления добавками полимеров представляет собой сложный процесс, находящийся на стыке физики полимеров и физической гидродинамики. Несмотря на большое число публикаций в настоящее время отсутствует общепризнанная теория явления, а имеющиеся практически не учитывают его молекулярные аспекты. В то же время изменение структуры полимерных растворов, включающей взаимное расположение молекул (сольватацию и ассоциацию) и конформацию макромолекул, оказывает большое влияние на величину эффекта снижения турбулентного трения.

Одним из главных недостатков полимерных растворов является их нестабильность в гидродинамическом поле. Анализ имеющихся экспериментальных данных позволяет сделать вывод о том, что деструкционный механизм нестабильности убедительно не доказан, поскольку в подавляющем большинстве работ вывод об уменьшении молекулярной массы делался на основании результатов, полученных относительными методами, а абсолютные методы практически не использовались. Между тем, решение этого вопроса представляет большой как научный, так и практический интерес.

Выбор ПЭО и ПАА в качестве объектов исследования объясняется в первую очередь их практической значимостью, как наиболее эффективных водорастворимых полимеров. Кроме того, различное, в плане термодинамики и реологии, поведение водных растворов ПЭО и ПАА при изменении температуры, а растворов негидролизованного и гидролизованного ПАА при варьировании pH, делает их чрезвычайно интересными объектами для изучения молекулярных аспектов явления снижения гидродинамического сопротивления.

## 2. Материалы и методы

2.1. Объекты исследования. 2.2. Методы исследования.



### 2.3. Экспериментальные установки.

Объектами исследования выбраны 10 образцов ПЭО с молекулярными массами (ММ) от 400 до  $6 \cdot 10^6$ , 10 образцов негидролизованного ПАА с ММ от  $6 \cdot 10^4$  до  $10 \cdot 10^6$  и 5 образцов гидролизованного ПАА со степенями гидролиза до 17 %.

Использовали методы вискозиметрии, ламинарной и турбулентной реометрии, дилатометрии, ультраакустики, светорассеяния, динамического двулучепреломления, турбидиметрического и потенциометрического титрования, спектров мутности, радикальной ловушки и др.

Для определения чисел гидратации предложены и реализованы два новых метода. Разработаны и изготовлены ультразвуковой интерферометр (относительная погрешность измерения скорости ультразвука  $\delta \approx 0,06 \%$ ), установка для реализации гравиметрического метода определения чисел гидратации ( $\delta \approx 10 \%$ ), низкоградиентный ротационный вискозиметр ( $\delta \approx 3 \%$ ), прецизионные турбулентные реометры, позволяющие измерять коэффициент гидродинамического сопротивления в широком диапазоне чисел Рейнольдса и напряжений трения на стенке ( $\delta \approx 2 \%$ ). Температура исследуемых растворов во всех установках изменялась и поддерживалась на заданном уровне с помощью термостата УТ-15 или электронного терморегулятора с точностью  $\pm 0,1^\circ$ . В остальных методах использовали стандартную аппаратуру.

### 3. Структура водных растворов полиэтиленоксида и полиакриламида

#### 3.1. Взаимодействие полимеров с водой в растворе.

3.2. Влияние температуры на размеры и гибкость макромолекул полиэтиленоксида и полиакриламида. 3.3. Конформационные изменения макромолекул полиакриламида с различной степенью гидролиза.

Понятие структуры полимерного раствора включает в себя взаимное расположение молекул, взаимодействия между ними и конформацию полимерных макромолекул.

О взаимодействии полимеров с водой судили по концентрационным зависимостям плотности  $\rho$ , скорости ультразвука  $V$  и сжимаемости  $\beta$  растворов. Наличие максимума на концентрационной зависимости  $V$ , минимума на концентрационной зависимости  $\beta$  и отклонение аналогичной зависимости  $\rho$  от аддитивной в сторону



больших значений плотности свидетельствуют о предпочтительном взаимодействии разнородных молекул в растворе ПЭО. С ростом температуры величина этих отклонений уменьшается, что можно трактовать как ослабление взаимодействия между ПЭО и водой.

В растворах ПАА перечисленные параметры были измерены до концентраций полимера 20 %, что не позволило обнаружить максимумов и минимумов на зависимостях  $V$  и  $\beta$  от концентрации. Однако отклонение их, а также зависимости  $\rho - C$ , от аддитивных значений также свидетельствуют о сильном взаимодействии ПАА с водой.

Количественной оценкой взаимодействия исследуемых полимеров с водой служат числа гидратации  $S$ , то есть количество молекул воды, взаимодействующих с одним мономерным звеном полимерной цепи. На рис. 1 видно, что при 20° каждое звено ПЭО образует водородные связи примерно с двумя молекулами воды, а звено ПАА — с четырьмя. Хорошее совпадение результатов, полученных тремя независимыми методами определения  $S$ , свидетельствуют об их достоверности. С ростом температуры  $S$  ПЭО уменьшается и при ~ 100° гидратная оболочка полностью разрушается. В растворах ПАА такое повышение температуры приводит к сравнительно небольшому уменьшению  $S$ . Полученные результаты хорошо согласуются с наличием у водных растворов ПЭО нижней критической температуры смешения, а у растворов ПАА — широкого диапазона температур, в котором они остаются истинными.

Числа гидратации ПЭО и ПАА, а также  $V$ ,  $\rho$  и  $\beta$  их растворов не зависят от ММ образцов. Это значит, что в полимерных клубках все полярные группы остаются доступными для молекул воды при любых значениях ММ.

Изменение взаимодействия полимера с водой отражается на размерах и гибкости полимерных клубков, о чем свидетельствуют данные вискозиметрии и ДЛП.

С ростом температуры  $[\eta]$  ПЭО, а следовательно, и размеры клубков, быстро уменьшаются. У ПАА эти параметры при повышении температуры изменяются незначительно. Растворы высокомолекулярных образцов ПЭО и ПАА с концентрациями от 0,02 до 0,1 г/дл проявляют неньютоновские свойства. При этом в растворах ПАА в области малых скоростей сдвига ( $\dot{\gamma} \leq 1 \text{ с}^{-1}$ ) достигается наибольшая ньютоновская вязкость, а в растворах ПЭО вязкость непрерывно возрастает при уменьшении  $\dot{\gamma}$ . Из рис. 2 видно, что  $[\eta]$  ПЭО и



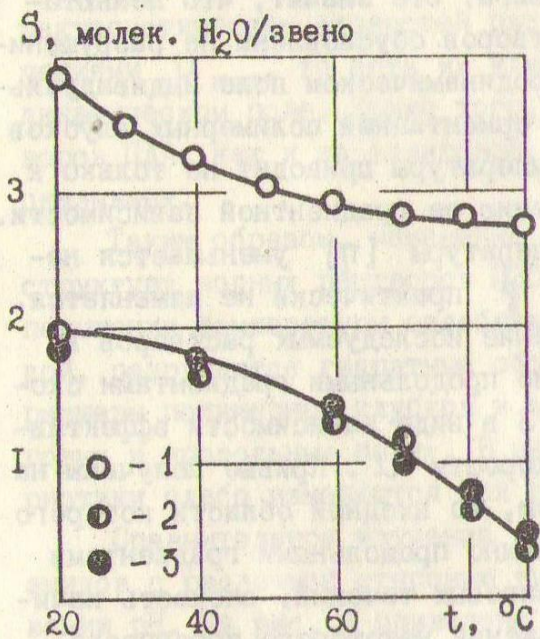


Рис. 1. Температурные зависимости чисел гидратации ПАА /1/ и ПЭО /2,3/, определенные по сжимаемости растворов /1,2/ и из гравиметрических измерений /3/.

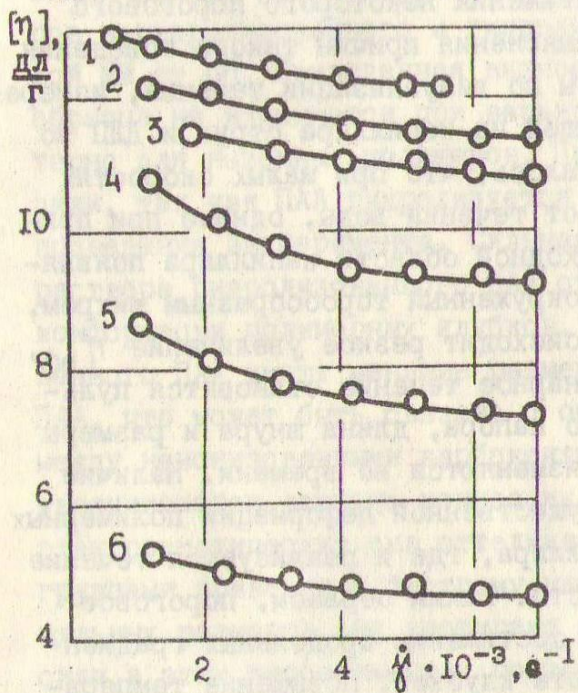


Рис. 2. Влияние температуры на градиентную зависимость характеристической вязкости ПАА /1-3/ и ПЭО /4-6/ при температурах 30 /1,4/, 50 /2,5/, 80 $^{\circ}\text{C}$  /3,6/.

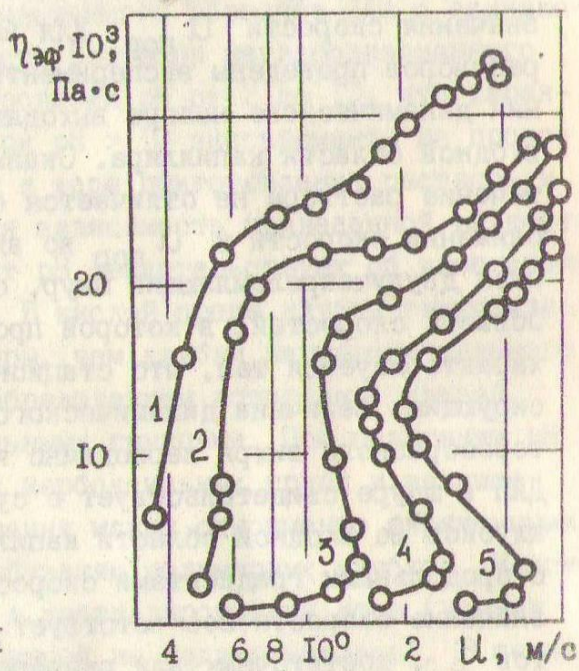


Рис. 3. Зависимость эффективной вязкости водного раствора ПЭО с  $C=0,1\%$  от скорости: 1 - 28 $^{\circ}\text{C}$ , 2 - 40, 3 - 55, 4 - 60, 5 - 70.



ПАА также зависят от скорости сдвига. Это значит, что неньютоновские свойства исследуемых растворов обусловлены не разрушением структуры, а поведением в гидродинамическом поле индивидуальных макромолекул — деформацией и ориентацией полимерных клубков в сдвиговом потоке. Повышение температуры приводит не только к уменьшению  $[\eta]$  ПЭО, но и вырождению ее градиентной зависимости. У ПАА при таком же изменении температуры  $[\eta]$  уменьшается незначительно, а ее зависимость от  $\dot{\gamma}$  практически не изменяется.

Аномальным является и поведение исследуемых растворов в условиях течения с преимущественно продольными градиентами скорости  $\dot{\epsilon}$ , представленное на рис. 3 в виде зависимости эффективной вязкости  $\eta_{\text{эф}}$  от расходной скорости  $U$ . Кривые получены на вискозиметре с коротким капилляром, во входной области которого реализуется течение с преимущественно продольными градиентами скорости. Здесь, в отличие от сдвиговых течений, вязкость начинает резко возрастать после достижения некоторого порогового значения скорости  $U_{\text{пор}}$ . Для выяснения причин такого поведения растворов проведены эксперименты по визуализации течения, измерения динамического напора выходящей из капилляра струи и ДШП во входной области капилляра. Оказалось, что при малых скоростях течение раствора не отличается от течения воды, однако при приближении скорости к  $U_{\text{пор}}$  во входной области капилляра появляется двулучепреломляющий шнур, окруженный торообразным вихрем. Область скоростей, в которой происходит резкое увеличение  $\eta_{\text{эф}}$ , характеризуется тем, что стационарное течение становится пульсирующим: величина динамического напора, длина шнура и размеры торообразного вихря периодически изменяются во времени. Наличие ДШП в шнуре свидетельствует о существенной деформации полимерных клубков во входной области капилляра, где и реализуется течение с продольными градиентами скорости. Таким образом, пороговое значение скорости соответствует достижению продольных градиентов  $\dot{\epsilon}$ , достаточных для разворота клубков. Повышение температуры приводит, как видно из рис. 3, к увеличению  $U_{\text{пор}}$  и уменьшению максимального значения  $\eta_{\text{эф}}$ . Это свидетельствует о том, что с ростом температуры макромолекулы ПЭО уменьшаются в размерах и труднее деформируются в потоке.

Водные растворы ПАА в условиях течения с растяжением ведут себя аналогично растворам ПЭО. Однако при близких значениях ха-



ракетристических вязкостей растворы ПАА отличаются большими значениями  $\zeta_{\text{пор}}$ , то есть их клубки труднее деформируются в гидродинамическом поле. Кроме того, на продольное течение водных растворов ПАА, как и на сдвиговое, температура большого влияния не оказывает.

Таким образом, изменение температуры по-разному влияет на структуру водных растворов ПЭО и ПАА. В водных растворах ПЭО при повышении температуры ослабляется взаимодействие полимера с водой, разрушаются гидратные оболочки макромолекул, уменьшаются размеры полимерных клубков и затрудняется их деформация в сдвиговых и продольных полях. В растворах ПАА перечисленные характеристики слабо изменяются при повышении температуры от 20 до 100°.

Сравнительное изучение структуры водных растворов полиакриламидов с различной степенью гидролиза было проведено при варьировании pH. На рис. 4 приведены зависимости вязкости водных растворов негидролизованного и гидролизованного образцов ПАА с одинаковой ММ от pH. Приведенная вязкость раствора негидролизованного образца не изменяется при варьировании pH от 2 до 10, что характерно для неионных полимеров. При pH > 10 эксперименты не проводили, так как ПАА гидролизуется в ходе приготовления раствора и проведения эксперимента. Сильная зависимость приведенной вязкости раствора гидролизованного ПАА от pH свидетельствует об изменении конформации полимерных клубков. В кислой среде клубки гидролизованного ПАА имеют меньшие размеры, чем клубки негидролизованного ПАА, что может быть связано с образованием водородных связей между неионизованными карбоксильными группами. При повышении pH увеличивается степень ионизации карбоксильных групп и наличие электростатических сил отталкивания между одноименно заряженными группами приводит к быстрому набуханию полимерных клубков. Максимальных размеров они достигают в дистиллированной воде (ионная сила в этих экспериментах постоянной не поддерживалась). В щелочной среде размеры клубков несколько уменьшаются из-за экранирования заряженных карбоксильных групп противоионами натрия и ослабления сил отталкивания.

При варьировании pH растворов изменяется не только конформация макромолекул гидролизованного ПАА, но и их способность деформироваться в гидродинамическом поле. В пользу этого говорит сильное влияние pH на градиентные зависимости вязкости. Наибольшее



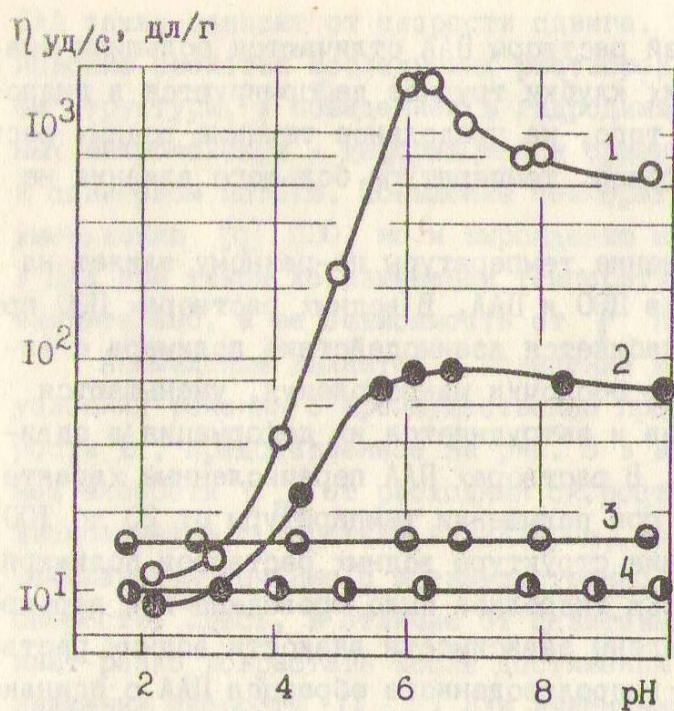


Рис. 4. Влияние pH на приведенную вязкость водных растворов полиакриламида /C = 0,005 %, t = 30 °C/: 1 и 2 - гидролизированный ПАА-17; 3 и 4 - негидролизированный ПАА-0; 1 и 3 -  $\tau_w = 0$ ; 2 и 4 -  $\tau_w = 0,025$  Па.

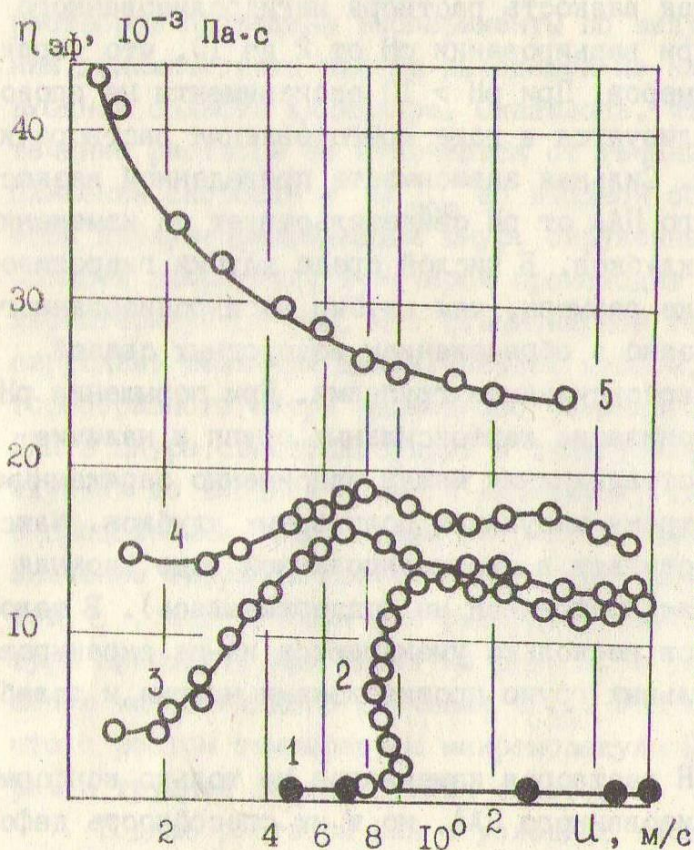


Рис. 5. Зависимость эффективной вязкости при продольном течении 0,05 %-ного раствора гидролизованного ПАА от скорости: 1 - чистая вода без полимера; 2 - pH = 3,3; 3 - 4,0; 4 - 5,1; 5 - полимер в дистиллированной воде.



уменьшение вязкости при повышении напряжения (или скорости) сдвига отмечается у растворов гидролизованного ПАА в дистиллированной воде. Это объясняется тем, что электростатические силы отталкивания действуют в том же направлении, что и гидродинамические силы, то есть стремятся развернуть полимерные клубки. В щелочной среде градиентные зависимости вязкости (а следовательно, и способность макромолекул к деформации под действием гидродинамических сил) несколько уменьшается, а в кислой среде она становится вообще едва заметной.

К аналогичным выводам приводит анализ результатов течения растворов гидролизованного ПАА в условиях продольных градиентов скорости. В кислой среде неионизованные молекулы гидролизованного ПАА имеют небольшие размеры и требуется, как видно из рис. 5, достигнуть достаточно большого значения  $U_{\text{пор}}$ , чтобы произошло разворачивание полимерного клубка. Повышение величины рН, сопровождающееся набуханием макромолекул, приводит к уменьшению  $U_{\text{пор}}$  и увеличению эффективной вязкости. При течении в условиях продольных градиентов скорости раствора гидролизованного ПАА в дистиллированной воде  $\eta_{\text{эф}}$  имеет наибольшее значение, а на ее зависимости от скорости наблюдается только ниспадающая ветвь, так как разворот макромолекул происходит при таких малых значениях скорости, которые невозможно достичь на использованной установке. Таким образом, по мере увеличения степени ионизации макромолекулы гидролизованного ПАА увеличиваются в размерах и при меньших градиентах (сдвиговых и продольных) скорости способны деформироваться и ориентироваться в гидродинамическом поле.

#### 4. Снижение турбулентного трения добавками полиэтиленоксида и полиакриламида

4.1. Влияние молекулярной массы и концентрации полимеров на гидродинамическое сопротивление растворов. 4.2. Зависимость гидродинамической эффективности полимеров от качества растворителя. 4.3. Влияние конформации макромолекул на снижение турбулентного трения. 4.4. Молекулярные аспекты снижения гидродинамического сопротивления.

Настоящий раздел посвящен установлению взаимосвязей между молекулярными характеристиками полимеров, структурой их растворов и способностью снижать турбулентное трение.



Величина эффекта снижения гидродинамического сопротивления в значительной мере определяется ММ полимера и его концентрацией в растворе. При увеличении концентрации эффективность резко возрастает, проходит через максимум, а затем убывает. Концентрация, при которой достигается наибольшее снижение сопротивления, называется оптимальной  $C_{\text{опт}}$  и может служить параметром оценки эффективности полимера: чем меньше величина  $C_{\text{опт}}$ , тем выше эффективность. К уменьшению  $C_{\text{опт}}$ , при прочих неизменных условиях, приводит увеличение ММ образцов. Так, у ПАА, имеющего  $[\eta]_{\dot{\gamma}=0} = 22,4$  дл/г, величина  $C_{\text{опт}} = 0,0005\%$ , а у образца с характеристической вязкостью 2,42 дл/г -  $C_{\text{опт}} > 0,5\%$ . Изучение гидродинамической эффективности образцов ПАА с различными ММ позволило установить следующую зависимость (температура  $30^\circ$ , число Рейнольдса  $Re = 10000$ ):

$$C_{\text{опт}} = 0,0411 [\eta]^{-1,42}.$$

Для ПЭО такая зависимость не найдена из-за отсутствия достаточного набора образцов с различными ММ, а также из-за невозможности определения  $[\eta]_{\dot{\gamma}=0}$ .

Помимо ММ и концентрации большое влияние на способность полимеров снижать турбулентное трение оказывают конформация и гибкость макромолекул в растворе. В разделе 3 было показано, что у молекул ПЭО и ПАА эти параметры можно изменять путем варьирования внешних условий (температуры, pH среды). С целью выяснения наиболее выгодной конформации макромолекул, в настоящем разделе рассмотрено влияние температуры и pH среды на способность ПЭО и ПАА снижать турбулентное трение.

На рис. 6 показана зависимость эффекта снижения сопротивления  $\Delta\lambda/\lambda$  от концентрации при различных температурах для растворов ПЭО и ПАА. В области низких температур образцы ПЭО и ПАА обладают одинаковой способностью снижать гидродинамическое сопротивление. С повышением температуры эффективность ПЭО уменьшается, о чем свидетельствует увеличение  $C_{\text{опт}}$  и уменьшение  $\Delta\lambda/\lambda$  в области  $C < C_{\text{опт}}$ . У ПАА при таком же повышении температуры оптимальная концентрация увеличивается гораздо слабее, а величина эффекта при малых концентрациях почти не изменяется.

Сравнение приведенных данных с результатами раздела 3 позволяет отметить следующее. Уменьшение гидродинамической эффек-



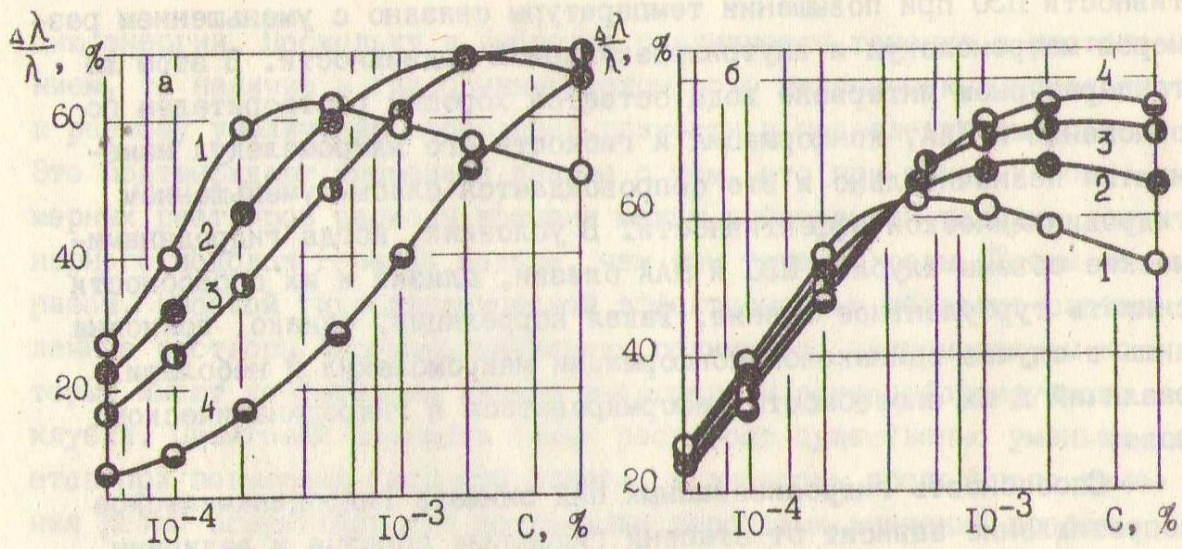


Рис. 6. Зависимость эффекта снижения гидродинамического сопротивления от концентрации полимера для водных растворов ПЭО (а) и ПАА (б): 1 -  $t = 60^\circ$ , 2 -  $20^\circ$ , 3 -  $50^\circ$ , 4 -  $80^\circ$ .

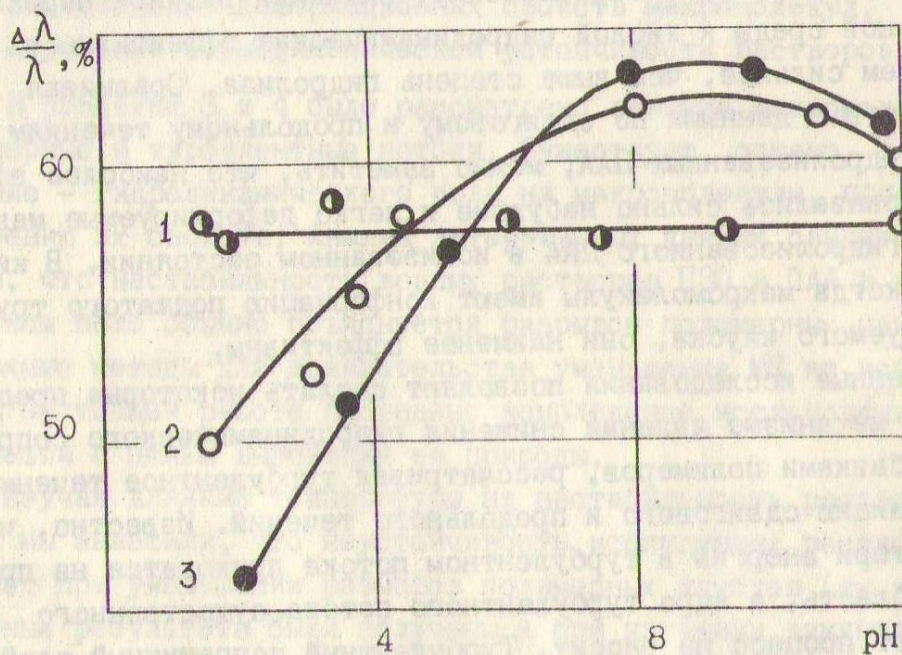


Рис. 7. Зависимость эффекта снижения гидродинамического сопротивления  $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$  от величины pH раствора для образцов ПАА с различной степенью гидролиза  $\alpha_T$ : 1 -  $\alpha_T = 0$ ; 2 -  $12\%$ ; 3 -  $17\%$ .



тивности ПЭО при повышении температуры связано с уменьшением размеров макромолекул и внутримолекулярной подвижности. В этом же температурном интервале вода остается хорошим растворителем по отношению к ПАА, конформация и гибкость его макромолекул изменяются незначительно и это сопровождается слабым уменьшением гидродинамической эффективности. В условиях, когда гидродинамические объемы клубков ПЭО и ПАА близки, близки и их способности снижать турбулентное трение. Такая корреляция, однако, возможна лишь в случае одинаковой конформации макромолекул и небольших различий в их способности деформироваться в гидродинамическом поле.

Способность гидролизированных ПАА снижать гидродинамическое сопротивление зависит от степени гидролиза образца и величины рН раствора. На рис. 7 представлены зависимости  $\Delta\lambda/\lambda$  от рН для растворов трех образцов ПАА с одинаковой ММ, но различной степенью гидролиза. Эффективность раствора негидролизованного образца не зависит, как и вязкость, от рН среды. У образца с максимальной степенью гидролиза зависимость  $\Delta\lambda/\lambda$  - рН проходит через максимум в области слабощелочных значений рН. При переходе от нейтральной среды к кислой гидродинамическая эффективность убывает и тем сильнее, чем выше степень гидролиза. Сравнивая эти результаты с данными по сдвиговому и продольному течению растворов гидролизированных ПАА, можно заметить, что наиболее эффективными оказались сильно набухшие и легко деформируемые макромолекулы гидролизованного ПАА в ионизованном состоянии. В кислой среде, когда макромолекулы имеют конформацию поджатого трудно деформируемого клубка, они наименее эффективны.

Проведенные исследования позволяют сделать некоторые предположения о механизме явления снижения гидродинамического сопротивления добавками полимеров, рассматривая турбулентное течение как суперпозицию сдвигового и продольного течений. Известно, что основные потери энергии в турбулентном потоке приходятся на пристеночную область, а ядро турбулентного потока существенного вклада в этот процесс не вносит. Турбулентный пограничный слой состоит из вязкого ламинарного подслоя и переходной зоны. Ламинарное течение является малодиссипативным, но вязкий подслой и пограничный слой периодически разрушаются выбросами заторможенной жидкости от стенки к центру потока, что и повышает диссипа-



цию энергии. Поскольку в выбросах реализуется течение с растяжением, то наличие в гидродинамическом поле макромолекул приведет к резкому увеличению продольной вязкости и подавлению выбросов. Это подтверждают имеющиеся данные о том, что при течении полимерных растворов периоды времени между выбросами и толщина ламинарного подслоя гораздо больше, чем при течении воды. Таким образом, высокой гидродинамической эффективностью обладают разбавленные растворы высокомолекулярных полимеров, макромолекулы которых имеют конформацию сильно набухшего и легкодеформируемого клубка. Сдвиговая вязкость таких растворов существенно уменьшается при повышении скорости сдвига, а вязкость продольного течения резко возрастает при достижении пороговых значений продольного градиента скорости.

5. Нестабильность водных растворов полиэтиленоксида и полиакриламида в гидродинамическом поле

5.1. Изменение гидродинамического объема полимерных клубков.

5.2. Влияние поля на молекулярную массу полимеров. 5.3. Изменение ориентационно-деформационных свойств макромолекул.

5.4. Ухудшение термодинамической устойчивости растворов.

В разделах 3 и 4 было рассмотрено влияние макромолекул на ламинарные и турбулентные потоки. Существует, однако, и обратное влияние – гидродинамического поля на макромолекулы, приводящее к изменению их свойств. Анализ литературных данных свидетельствует о том, что нестабильность водных растворов ПЭО и ПАА в гидродинамическом поле обычно объясняется разрывом полимерных цепей, однако прямые методы для доказательства уменьшения ММ не используются. В настоящей работе проведено комплексное исследование нестабильности с целью выяснения ее природы.

Изучая влияние температуры на нестабильность растворов ПЭО и ПАА мы заметили, что неустойчивость исследуемых растворов возрастает при уменьшении размеров полимерных клубков (см. рис. 8). Подобные результаты были получены и при изучении влияния рН на нестабильность растворов гидролизованых образцов ПАА. Это противоречит предположению о разрыве полимерных цепей, вероятность которого должна падать по мере уменьшения размеров клубка (при неизменной ММ) вследствие уменьшения действующих на него гидродинамических сил.



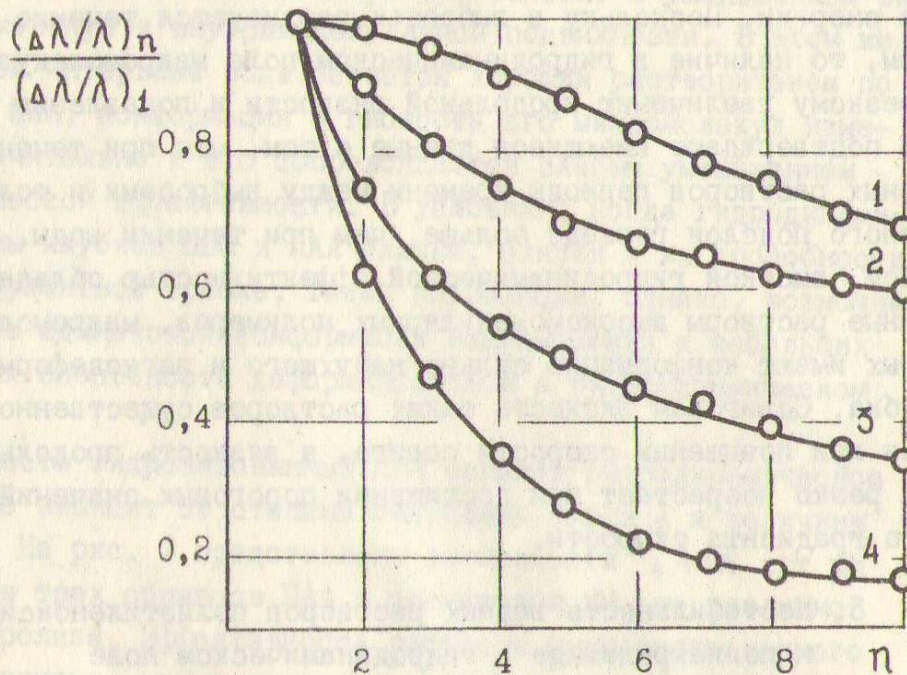


Рис. 8. Изменение относительной гидродинамической эффективности растворов ПЭО при многократных прогонах через канал /  $C = 0,0005\%$ ,  $\tau_w = 20$  Па: 1 - 6 °С, 2 - 20, 3 - 50, 4 - 80.

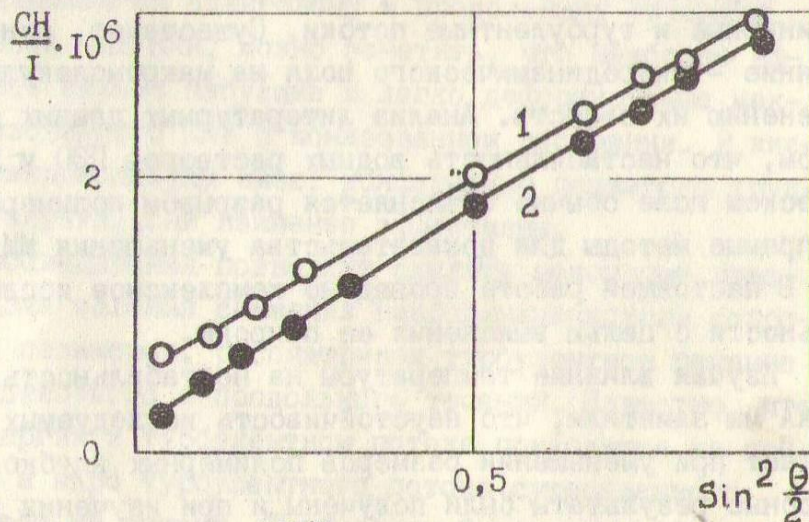


Рис. 9. Зависимость  $CH/I$  от угла рассеяния для растворов ПЭО до /1/ и после /2/ воздействия гидродинамического поля. Начальная концентрация раствора 0,1 %.



Для контроля за ММ полимеров были привлечены абсолютные методы (светорассеяние и седиментационно-диффузионный анализ), поскольку наблюдаемое уменьшение характеристической вязкости и гидродинамической эффективности свидетельствуют лишь об уменьшении гидродинамических объемов полимерных клубков. Приведенные на рис. 9 индикатрисы светорассеяния свидетельствуют об увеличении на всех углах интенсивности светорассеяния в обработанном растворе ПЭО по сравнению с исходным. При этом наблюдалось также уменьшение второго вириального коэффициента. Аналогичные эксперименты были проведены и с водными растворами гидролизованного и негидролизованного ПАА. Полученные результаты только количественно отличаются от данных, приведенных на рис. 9. Седиментационно-диффузионный анализ дает в обработанных растворах такие же значения ММ, с точностью до погрешности измерений, как и в исходных. Таким образом, полученные абсолютными методами экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что молекулярная масса основной части полимера остается неизменной после воздействия на растворы ПЭО и ПАА гидродинамического поля. В то же время в растворе образуется сравнительно небольшое количество надмолекулярных полимерных частиц, поддерживающихся в растворе.

Неизменность ММ основной части полимера, уменьшение характеристической вязкости и гидродинамической эффективности, а также образование надмолекулярных частиц заставляют предположить возможность образования под действием поля внутри- и межмолекулярных сшивок. Определение таких сшивок прямыми методами практически невозможно, однако косвенными доказательствами их наличия может стать уменьшение гибкости макромолекул и ухудшение термодинамического сродства между полимером и водой. Результаты градиентной вискозиметрии свидетельствуют о том, что после воздействия гидродинамического поля неньютоновские свойства растворов вырождаются. При течении обработанных растворов через короткий капилляр наблюдается увеличение  $U_{\text{пор}}$  и уменьшение  $\eta_{\text{эф}}$ , следовательно, для деформации полимерных клубков требуется достижение больших продольных градиентов скорости. Данные по ДПП в бензольных растворах ПЭО, приведенные на рис. 10, также свидетельствуют об увеличении жесткости полимерных цепей после обработки. Приведенные экспериментальные результаты являются достаточно убедительным, хотя и косвенным, доказательством образования полимер-



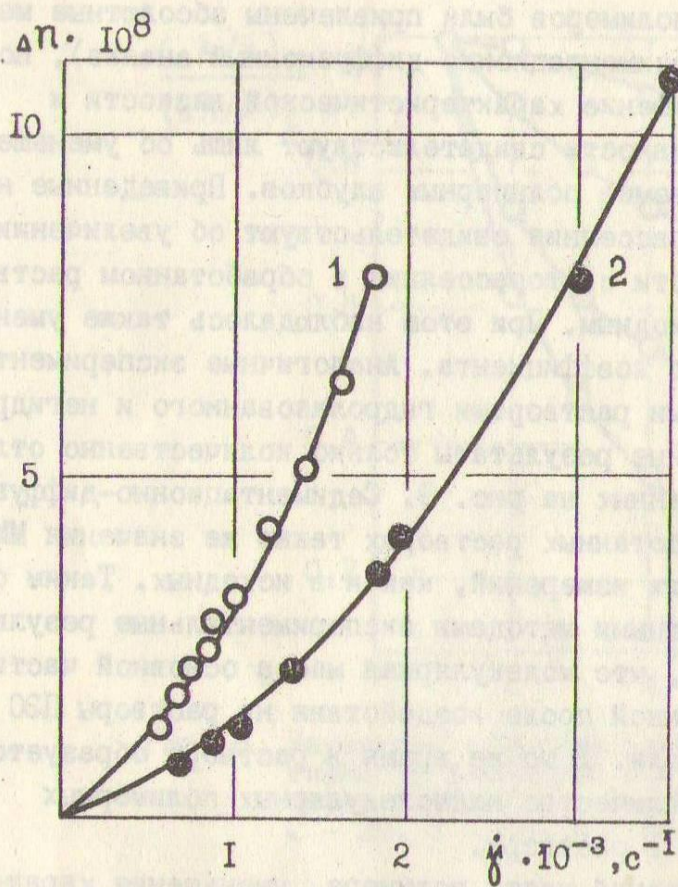


Рис. 10. Зависимость величины двойного лучепреломления растворов ПЗО в бензоле до /1/ и после /2/ воздействия гидродинамического поля.  
 $C = 0,1 \%$ ,  $t = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ .

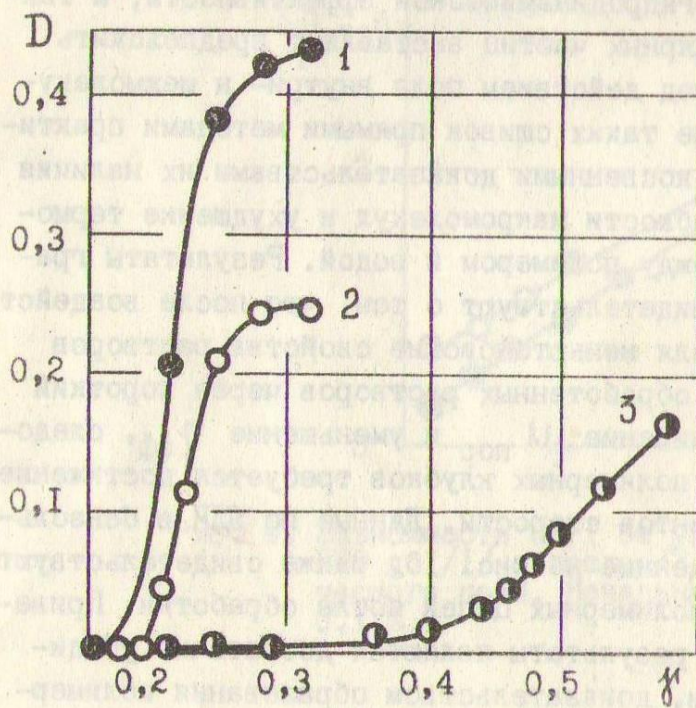


Рис. 11. Кривые осаждения для растворов высокомолекулярного ПАА 265-4 /2/, низкомолекулярного ПАА ВМЛ-50 /3/ и ПАА 265-4, обработанного в гидродинамическом поле /1/.



полимерных сшивок в макромолекулах исследуемых полимеров при воздействии гидродинамического поля на их водные растворы.

Важной характеристикой термодинамического состояния раствора является второй вириальный коэффициент. При сравнительном изучении исходных и обработанных растворов ПЭО и ПАА методом светорассеяния было установлено, что воздействие гидродинамического поля приводит к уменьшению второго вириального коэффициента, а следовательно, и сродства полимера к растворителю. Полезную информацию об изменении термодинамической устойчивости растворов может дать метод турбидиметрического титрования. Известно, что уменьшение  $MW$  полимера при неизменной структуре приводит к повышению термодинамической устойчивости раствора. Это подтверждают результаты, приведенные на рис. II, из которых видно, что низкомолекулярный ПАА выпадает из раствора при большей концентрации осадителя, чем высокомолекулярный. В то же время из обработанного раствора высокомолекулярного ПАА полимер выпадает даже раньше, чем из необработанного. Это свидетельствует об ухудшении термодинамического сродства между ПАА и водой под действием гидродинамического поля и противоречит предположению об уменьшении  $MW$  в результате разрыва макромолекул. Аналогичные процессы наблюдаются и в водных растворах ПЭО.

Природа образующихся сшивок может быть как физической, по типу взаимодействий в ориентированных аморфных и кристаллических полимерах, так и химической, по радикальному механизму. В пользу химической природы свидетельствует образование радикалов в растворах ПЭО и ПАА под действием поля, которые были обнаружены методом радикальной ловушки. В качестве последней использовали стабильный радикал 2,2',6,6'-тетраметилпиперидин-1-оксил. Большое количество образующихся радикалов и неизменность  $MW$  заставляют предположить, что в основном происходит отрыв атомов водорода, а не разрыв основной цепи. Появление внутримолекулярных сшивок приводит к уменьшению размеров макромолекул и их способности деформироваться в поле скоростей. Межмолекулярные сшивки приводят к образованию надмолекулярных частиц. По мере увеличения числа сшивок термодинамическое сродство между полимером и водой ухудшается, в результате чего некоторая доля полимера выпадает из раствора в виде коллоидных частиц. Следствием перечисленных процессов является уменьшение эффекта снижения гид-



родинамического сопротивления.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное в настоящей работе изучение структуры водных растворов ПЭО и ПАА, а также молекулярных аспектов эффекта снижения гидродинамического сопротивления и неустойчивости, позволяет сделать следующие основные выводы.

1. Сравнительными исследованиями гидратации ПЭО и ПАА показано, что повторяющееся звено ПЭО связывает в среднем 2, а ПАА — 4 молекулы воды. Повышение температуры раствора от 20 до 90 °С вызывает почти полное разрушение гидратных оболочек макромолекул ПЭО, в то время как у макромолекул ПАА они остаются практически неизменными. Установлена корреляция между числом гидратации и характеристической вязкостью.

2. Показаны связь между структурой, термодинамическими свойствами водных растворов ПЭО и ПАА и эффектом снижения гидродинамического сопротивления. Возрастание размеров макромолекулярного клубка при увеличении ММ, улучшении качества растворителя. полиэлектролитном набухании приводит к повышению гидродинамической эффективности.

3. Обнаружена корреляция между характеристиками сдвигового, преимущественно продольного и турбулентного течений исследуемых растворов. В основе механизма снижения турбулентного трения лежит способность больших, легко деформирующихся макромолекул обеспечивать уменьшение сдвиговой и резкое увеличение продольной вязкости при возрастании градиентов скорости течения.

4. Проведено систематическое комплексное исследование неустойчивости растворов ПЭО и ПАА в гидродинамическом поле при изменении температуры и рН среды. Показано, что падение характеристической вязкости и эффекта снижения гидродинамического сопротивления не связано с уменьшением средней молекулярной массы ПЭО и ПАА.

5. Предложена гипотеза механизма неустойчивости, согласно которой падение характеристической вязкости и эффекта снижения гидродинамического сопротивления связано с уменьшением размеров и гибкости макромолекул в результате образования полимер-полимерных сшивок. Последние являются следствием вступления в реакции рекомбинации макрорадикалов, образующихся в результате от-



рыва от цепей ПЭО и ПАА атомов водорода под действием гидродинамического поля.

Основные результаты диссертации изложены в следующих печатных работах:

1. Влияние температуры на эффект снижения гидродинамического сопротивления / И.Л.Повх, А.И.Торяник, Б.П.Макогон, В.М.Абросимов // Инж.-физ. журн. - 1979. - Т. 37. - № 6. - С. 1012-1014.
2. Макогон Б.П., Павелко М.М., Торяник А.И. Влияние температуры на гидродинамическую эффективность полиэтиленоксида и полиакриламида // Пограничные слои в сложных условиях. Новосибирск, 1984. - С. 127-133.
3. Влияние температуры на гидродинамическую эффективность и стабильность полиэтиленоксида и полиакриламида / Б.П.Макогон, М.М.Павелко, А.И.Торяник, И.Л.Повх // Инж.-физ. журн. - 1984. - Т. 47. - № 4. - С. 558-565.
4. Макогон Б.П., Ваврух А.Т. Метод определения чисел гидратации полимеров в растворе // Высокомолек. соед. Сер. А. - 1982. - Т. 24. - № 12. - С. 2643-2645.
5. Макогон Б.П., Бондаренко Т.А. Гидратация полиэтиленоксида и полиакриламида в растворе // Высокомолек. соед. Сер. А. - 1985. - Т. 27. - № 3. - С. 563-566.
6. Макогон Б.П., Бондаренко Т.А., Кленин С.И. Влияние температуры на реологические свойства разбавленных водных растворов полиэтиленоксида и полиакриламида // Высокомолек. соед. Сер. Б. - 1987. - Т. 29. - № 11. - С. 820-822.
7. О неустойчивости водных растворов полиакриламида в гидродинамическом поле / Б.П.Макогон, Е.Н.Быкова, Н.А.Безрукова, С.И.Кленин, Ю.Ф.Иванюта, И.Л.Повх, А.И.Торяник // Инж.-физ. журн. - 1985. - Т. 49. - № 3. - С. 378-384.
8. Неустойчивость водных растворов полиэтиленоксида в гидродинамическом поле / Б.П.Макогон, Е.Н.Быкова, С.И.Кленин, И.Л.Повх // Инж.-физ. журн. - 1988. - Т. 54. - № 2. - С. 230-235.
9. Макогон Б.П., Сметанкина В.И. Изучение деградации водных растворов полиэтиленоксида и полиакриламида методом спектротурбидиметрического титрования // Высокомолек. соед. Сер. Б. -



1988. - Т. 30. - № 7. - С. 542-545.
10. Влияние конформации макромолекул на гидродинамическую эффективность полиакриламида / Б.П.Макогон, М.М.Павелко, Т.А.Бондаренко, С.И.Кленин, И.Л.Повх, А.И.Торяник, В.И.Курлянкина, В.А.Молотков, Ю.Ф.Иванюта // Инж.-физ. журн. - 1986. - Т. 51. - № 1. - С. 47-52.
  11. Исследование механической деградации водных растворов полиакриламида методом УФ-спектроскопии / И.Л.Повх, Б.П.Макогон, Т.В.Ступникова, Т.В.Вышкина // Докл. АН УССР. Сер. Б. - 1986. - № 10. - С. 31-33.
  12. Повышение устойчивости полиакриламида к воздействию гидродинамического поля / И.Л.Повх, Т.В.Ступникова, Т.В.Вышкина, Б.П.Макогон // Докл. АН УССР. Сер. Б. - 1987. - № 10. - С. 51-54.
  13. Макогон Б.П., Ступникова Т.В., Вышкина Т.В. Прививка акриламида к полиэтиленоксиду в растворе под действием гидродинамического поля // Высокомолек. соед. Сер. Б. - 1988. - Т. 30. - № 4. - С. 272-274.
  14. Изучение механизма деградации водных растворов полиэтиленоксида и полиакриламида в гидродинамическом поле / Б.П.Макогон, Т.В.Ступникова, Т.В.Вышкина, И.Л.Повх // Высокомолек. соед. Сер. А. - 1988. - Т. 30. - № 7. - С. 1380-1385.
  15. Изменение молекулярных характеристик полиакриламида под действием гидродинамических полей / С.И.Кленин, В.И.Курлянкина, С.Я.Любина, И.А.Барановская, Б.П.Макогон // Водорастворимые полимеры и их применение: Тез. докл. III Всес. конф. - Иркутск, 1987. - С. 132.
  16. Макогон Б.П., Сметанкина В.И., Бондаренко Т.А. Изменение структуры гидролизованного полиакриламида при высокоскоростном перемешивании раствора // Химия и хим. технология. Известия вузов. - 1989. - № 4. - С. 92-95.

*Б.П.Макогон*



-----  
Подп. в печать 21.07.89. БП 06889. формат 60x84 1/16.

Бумага писчая. Офсетная печать. Усл. печ. л. 1,39.

Усл. кр.-отт. 1,62. Уч.-изд. л. 1,37. Тираж 100 экз.

Заказ № 4-4172. Бесплатно.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР,  
199004, Ленинград, Большой проспект, 31

-----  
ДМПШ, 340050, Донецк, ул. Артема, 96