

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 12

1965

УДК 678.01 : 54+678.55

СПИВАНИЕ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ МОЛЕКУЛАМИ ВОДЫ

M. X. Глузман, Г. С. Башура, Б. И. Дашевская

В процессе изучения реологических свойств полиэтиленгликолей мы обнаружили аномалию вязкости его смесей с малыми количествами воды [1]. При добавлении к твердому полиэтиленгликолю с молекулярным весом от 2500 до 4000 1—5 % воды граница текучести сдвигается вправо.

Мы объяснили эту аномалию вязкости тем, что макромолекулы полиэтиленгликоля «спиваются» молекулами воды с образованием сетчатых структур. Целью настоя-

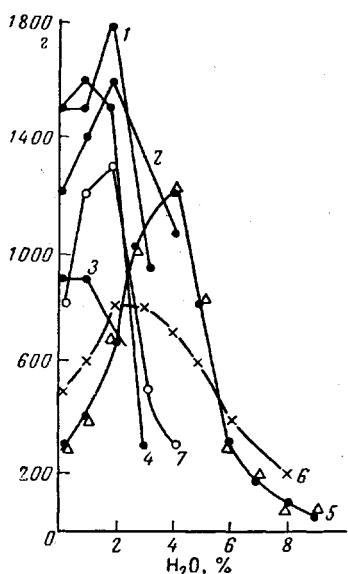


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость границ текучести от содержания воды:
1 — полиоксил-40-пальмитат, 2 — полиоксил-40-олеат, 3 — полиоксил-30-олеат, 4 — полиоксил-22-пальмитат, 5 — полиэтиленоксид 4000, 6 — полиоксил-40-стеарат, 7 — ацетилированный полиэтиленоксид 4000

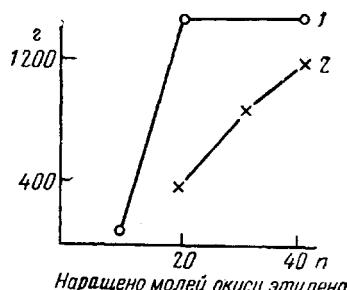


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость границы текучести оксиэтилированных пальмитиновой и олеиновой кислот от степени замещения:
1 — полиоксипальмитаты, 2 — полиоксилолеаты

щей работы является изучение аномалии вязкости полиэтиленгликолей и оксиэтилированных высокомолекулярных кислот с различной длиной оксиэтильной цепи.

Экспериментальная часть

Полиэтиленгликоли и оксиэтилированные кислоты были синтезированы и очищены по ранее описанным методам [2]. Образцы высушивали, а оставшиеся следы влаги удаляли азеотропной перегонкой с бензолом. Расплавленные при 50—60° полиме-

ры смешивали с рассчитанным количеством воды, застывшие воскоподобные продукты сохраняли в герметических условиях.

Результаты измерения вязкости систем полимер — вода, проведенного на ротационном вискозиметре РВ-8 при $20 \pm 0.5^\circ$, изображены на рис. 1 и 2.

Обсуждение результатов

Прибавление 1—5% воды к оксиэтилированному соединению ведет к упрочнению системы, выражаемому в смещении вправо границы текучести. С увеличением длины оксиэтилированной цепи смещение усиливается. После достижения максимума прочности структуры граница текучести начинает смещаться влево при добавлении новых порций воды

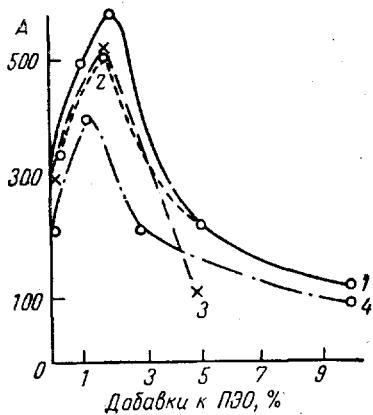


Рис. 3

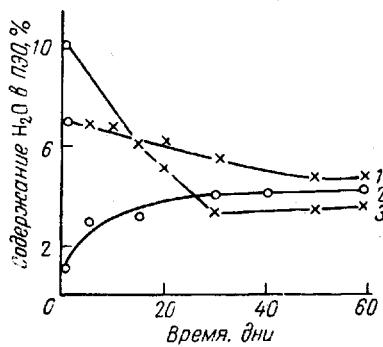


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость начальной точки течения полиэтиленоксида (A) от различных добавок:

1 — полиэтиленоксид + вода, 2 — полиэтиленоксид + метанол, 3 — полиэтиленоксид + муравьиная кислота, 4 — полиэтиленоксид + фенол

Рис. 4. Изменение содержания воды в образцах полиэтиленоксида с различной влажностью при комнатной температуре во времени:

1, 2, 3 — полиэтиленоксид + 7, 1, 10% воды соответственно

(рис. 1). Причина этих аномальных явлений заключается в меандровидном строении оксиэтильных соединений [3], обусловливающем винтообразное расположение кислородных атомов оксиэтильных звеньев, благодаря чему облегчается доступ к ним молекул воды. Последние присоединяются к кислородным атомам водородными связями по типу оксониевых соединений. Судя по резкому повышению структурно-механических свойств оксиэтилированных производных, мы полагаем, что вода «спивает» молекулы в новые образования, представляющие собой высокомолекулярные вещества с ограниченной подвижностью макромолекул. По максимальному смещению вправо границы текучести можно вычислить количество молекул воды, участвующих в «спивании» двух молекул оксиэтилированного соединения. Эти данные показаны в таблице.

Во всех этих соединениях, за исключением полиэтиленоксида 4000 (коэффициент полимеризации составляет ~ 90) и полиоксил-22-пальмитата, в среднем 10 оксиэтильных звеньев каждой молекулы «спиваются» одной молекулой воды. В пользу предположения о «спивании» оксиэтилированных соединений молекулами воды можно привести следующие дополнительные экспериментальные данные. 1. Если вместо воды в полиэтиленоксид ввести различные количества других веществ, способных к образованию водородных связей: метилового спирта, фенола, муравьиной кислоты, то на кривой зависимости границы текучести от содержания протонодонорного реагента тоже имеется максимум при содержании в си-

стеме 1% фенола, 2% метанола или муравьиной кислоты. Наоборот, в смеси с апротонными жидкостями полиэтиленоксид и его производные не обнаруживают аномальной вязкости (рис. 3). 2. Двухмесячная сушка оксиэтилированных продуктов при комнатной температуре, когда водородные связи не разрушаются, ведет к потере воды лишь до остаточной

Зависимость между длиной полиэтиленоксидной цепи и количеством молекул присоединенной воды

Оксиэтилированный продукт	Количество молекул воды на 2 молекулы оксиэтилированного соединения	Оксиэтилированный продукт	Количество молекул воды на 2 молекулы оксиэтилированного соединения
Полиэтиленоксид 2700	6	Полиоксил-40-пальмитат	4
Полиэтиленоксид 4000	18	Полиоксил-30-олеат	3
Полиоксил-40-стеарат	4	Полиоксил-40-олеат	4
Полиоксил-22-пальмитат	1	Полиэтиленгликоль 4000-ди-ацетат	9

влаги», отвечающей количеству воды, связанной водородными связями. Более того, образец полиэтиленоксида, содержащий только 1% воды, поглощает в течение 15—20 дней из воздуха воду до предела, необходимого для «спшивания», после чего содержание воды не изменяется в течение

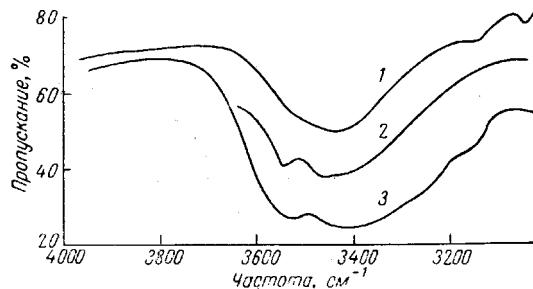


Рис. 5. ИК-спектр полиэтиленоксида 4000 с различной концентрацией воды:
1, 2, 3 — соответственно 1, 7, 10% воды

45—50 дней (рис. 4). 3. Наличие водородных связей в полиэтиленоксиде, содержащем лишь связанную воду, можно обнаружить по данным ИК-спектроскопии (рис. 5), из которых видно, что в образцах, содержащих до 5—8% воды, образуются ассоциаты типа полиэтиленоксид — вода, а с увеличением количества прибавленной воды наряду с подобными типами связи появляются ассоциаты типа вода — вода.

Предположение о том, что в процессе связывания воды участвуют не только конечные гидроксильные группы, но главным образом кислородные атомы оксиэтильных звеньев, вытекает из рассмотрения рис. 1. Кривая зависимости начальной точки течения от количества присоединившейся воды в ацетилированном полиэтиленоксиде 4000 имеет такой же ход, как и в свободном полиэтиленоксиде.

Выводы

1. Методами измерения вязкости смесей полиэтиленгликолов и оксиэтилированных кислот протоносодержащими и апротонными соединениями доказано, что молекулы протонодонорных соединений «спивают» макромолекулы полимеров с образованием высоковязких продуктов.

2. Может быть предложен новый метод установления оптимального количества вещества, необходимого для «сшивания» макромолекул полиэтиленгликоля или его производного по донорно-акцепторному механизму. Сущность метода сводится к отысканию максимума на кривой зависимости предела текучести от концентрации протонодонорного реагента.

Научно-исследовательский химико-фармацевтический институт

Поступила в редакцию
24 X 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Х. Глузман, Г. С. Башура, Б. И. Дашевская, Аптечное дело, 1963, № 5, стр. 17.
2. М. Х. Глузман, Б. И. Дашевская, В. М. Бодня, Высокомолек. соед., 2, 1832, 1960; Хим. промисловость, 1960, № 3, стр. 15; Авт. свид. 122279, 1959, Бюлл. изобрет., № 17, 1959.
3. Г. Штадингер, Высокомолекулярные органические соединения, ОНТИ, Хим.-теорет., Л., 1935, стр. 299.

CROSSLINKING OF MACROMOLECULES OF POLYETHYLENEGLYCOLE AND ITS DERIVATIVES WITH WATER MOLECULES

M. H. Gloozman, G. S. Bashura, B. I. Dashevskaya

Summary

The mixtures of polyethyleneglycole and its derivatives with water, alcohol, phenol and formic acid show the anomalous viscosity resulted in the shift of the yield value to the higher stress. The anomaly is explained with the assumption that proton donating compounds crosslink polymer molecules with the formation of highly viscous products. In connection with this the new method for determining the optimum amount of crosslinking agent for oxyethylated polymers acting to donor — acceptor mechanism is proposed.