

**СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА
СТАРЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА В РАЗБАВЛЕННОМ
ВОДНОМ РАСТВОРЕ**

Нуждина Ю. А., Нижник В. В., Усков И. А.

Известно, что высокомолекулярный полиэтиленоксид (ПЭО) проявляет высокую гидродинамическую активность и по своей способности к снижению гидродинамического сопротивления жидкостей превосходит многие полимеры. В то же время старение полимера в водном растворе приводит к резкому падению эффективности, что является одной из основных причин, препятствующих практическому использованию ПЭО в качестве гидродинамически активной присадки.

Предполагается [1, 2], что старение ПЭО сопровождается окислительной и механической деструкцией макромолекул, однако этот вопрос нельзя считать полностью решенным. Настоящая работа посвящена изучению процесса старения ПЭО в разбавленном водном растворе методами ИК- и УФ-спектроскопии.

ИК-спектры записывали на спектрометре UR-20; точность измерения частот составляла $\pm 1 \text{ см}^{-1}$, интегральных интенсивностей — 10%. Исследования проводили на пленках, отлитых из водного раствора концентрации 0,1 моль/л при 20°. Электронные спектры регистрировали на спектрофотометре «Specord UV» для раствора ПЭО той же концентрации в слое толщиной 1 см; длины волн измеряли с точностью $\pm 0,5 \text{ нм}$, коэффициенты экстинкции — 10%.

Проведенные исследования показали, что высокомолекулярный ПЭО, растворенный в воде, легко окисляется с одновременным разрывом макромолекул. В ИК-спектрах ПЭО, подвергнутого старению, появляется полоса $\sim 1596 \text{ см}^{-1}$, соответствующая антисимметричным колебаниям групп-

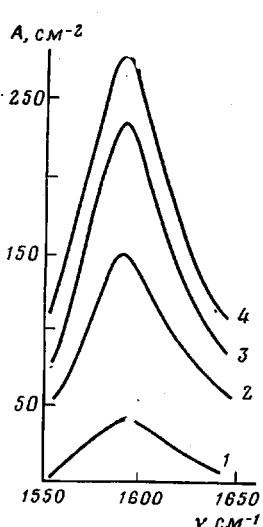


Рис. 1

Рис. 1. Полоса поглощения иона COO^- в ИК-спектрах ПЭО, подвергнутого старению, через 3 (1), 5 (2), 14 (3) и 30 суток (4)

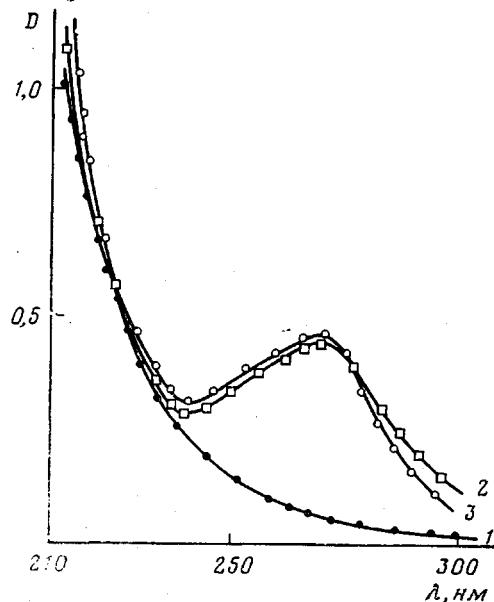


Рис. 2

Рис. 2. Электронные спектры поглощения исходного ПЭО (1) после 25 (2) и 140 суток хранения (3) (раствор в воде, $c=0,1 \text{ моль/л}$, $l=1 \text{ см}$)

пы COO^- [3]. Интенсивность этой полосы возрастает по мере старения раствора, однако после 30 суток его хранения практически не изменяется (рис. 1). (Полоса симметричных колебаний группы COO^- наблюдается $\sim 1410 \text{ см}^{-1}$ и имеет малую интенсивность.) В электронных спектрах окислению ПЭО при хранении соответствует полоса поглощения карбоксильной группы с максимумом при 270 нм [4], приведенная на рис. 2. Интенсивность этой полосы также мало зависит от длительности хранения раствора (кривые 2 и 3, рис. 2). Эти данные позволяют полагать, что конечным продуктом окислительной деструкции макромолекул ПЭО являются карбоновые кислоты, которые диссоциируют в водном растворе с образованием карбоксилат-иона [5].

Степень деструкции ПЭО оценивали по изменению интегральной интенсивности полосы 1114 см^{-1} , которая на основании расчета нормальных колебаний ПЭО отнесена к валентным колебаниям связей С—О (ν_{CO}) [6]. Высокая характеристичность этой полосы для связей С—О позволила считать, что изменение интегральной интенсивности поглощения для нее определяется разрывом связей С—О в процессе деструкции. Число разрывов рассчитывали по отношениям интегральной интенсивности ν_{CO} исходного ПЭО и подвергнутого старению. На рис. 3 приведена кинетическая кривая изменения числа разрывов n в макромолекуле ПЭО при старении водного раствора при 20° . Характер кривой показывает, что окислительная деструкция макромолекул ПЭО при старении представляет собой автоускоренный процесс [2].

Рис. 3. Кинетическая кривая изменения числа разрывов в макромолекулах ПЭО при старении водного раствора при 20°

что окислительная деструкция макромолекул ПЭО при старении представляет собой автоускоренный процесс [2].

Исследование ИК-спектров ПЭО показало, что процесс старения не ограничивается только окислительной деструкцией макромолекул полимера. Конформация макромолекул изменяется во времени, что, по-видимому, во многом определяет как скорость старения, так и гидродинамическую активность полимера.

Макромолекулы ПЭО в кристаллическом состоянии имеют спиральную конформацию с группой $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ в транс-форме [6–8]. В аморфном состоянии спираль становится более вытянутой, а группа $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ приобретает гош-конформацию. Этим конформациям в ИК-спектрах ПЭО соответствуют полосы деформационных колебаний CH_2 -групп различных типов, которые для транс-формы имеют максимумы при $946, 1232, 1341$ и 1466 см^{-1} , а для гош-формы располагаются при $962, 1241, 1358$ и 1450 см^{-1} [6]. Поскольку степень кристалличности ПЭО в твердом состоянии не превышает 87% [9], в ИК-спектрах кристаллического полимера наблюдаются и «аморфные» полосы, однако их интенсивность невелика.

При изучении ИК-спектров «состаренного» ПЭО обнаружено, что со временем интенсивность полос, характеризующих гош-конформацию, возрастает, а полос, соответствующих транс-конформации, падает. На рис. 4 приведены кинетические кривые изменения интегральной интенсивности полос гош- (a) и транс-формы (b). Как видно из рис. 4, a, для образцов, хранящихся до 20 суток, наблюдается резкое повышение интенсивности полос гош-формы, что свидетельствует о быстром накоплении гош-конформера, а, следовательно, и об увеличении доли аморфного состояния макроцепей. Затем скорость роста интенсивности уменьшается, а после 50 суток хранения раствора интегральная интенсивность полос гош-кон-

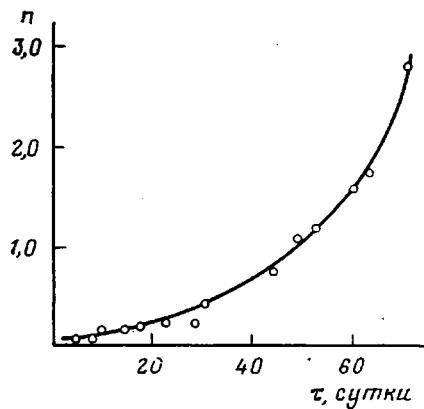


Рис. 3. Кинетическая кривая изменения числа разрывов в макромолекулах ПЭО при старении водного раствора при 20°

что окислительная деструкция макромолекул ПЭО при старении представляет собой автоускоренный процесс [2].

Исследование ИК-спектров ПЭО показало, что процесс старения не ограничивается только окислительной деструкцией макромолекул полимера. Конформация макромолекул изменяется во времени, что, по-видимому, во многом определяет как скорость старения, так и гидродинамическую активность полимера.

Макромолекулы ПЭО в кристаллическом состоянии имеют спиральную конформацию с группой $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ в транс-форме [6–8]. В аморфном состоянии спираль становится более вытянутой, а группа $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ приобретает гош-конформацию. Этим конформациям в ИК-спектрах ПЭО соответствуют полосы деформационных колебаний CH_2 -групп различных типов, которые для транс-формы имеют максимумы при $946, 1232, 1341$ и 1466 см^{-1} , а для гош-формы располагаются при $962, 1241, 1358$ и 1450 см^{-1} [6]. Поскольку степень кристалличности ПЭО в твердом состоянии не превышает 87% [9], в ИК-спектрах кристаллического полимера наблюдаются и «аморфные» полосы, однако их интенсивность невелика.

При изучении ИК-спектров «состаренного» ПЭО обнаружено, что со временем интенсивность полос, характеризующих гош-конформацию, возрастает, а полос, соответствующих транс-конформации, падает. На рис. 4 приведены кинетические кривые изменения интегральной интенсивности полос гош- (a) и транс-формы (b). Как видно из рис. 4, a, для образцов, хранящихся до 20 суток, наблюдается резкое повышение интенсивности полос гош-формы, что свидетельствует о быстром накоплении гош-конформера, а, следовательно, и об увеличении доли аморфного состояния макроцепей. Затем скорость роста интенсивности уменьшается, а после 50 суток хранения раствора интегральная интенсивность полос гош-кон-

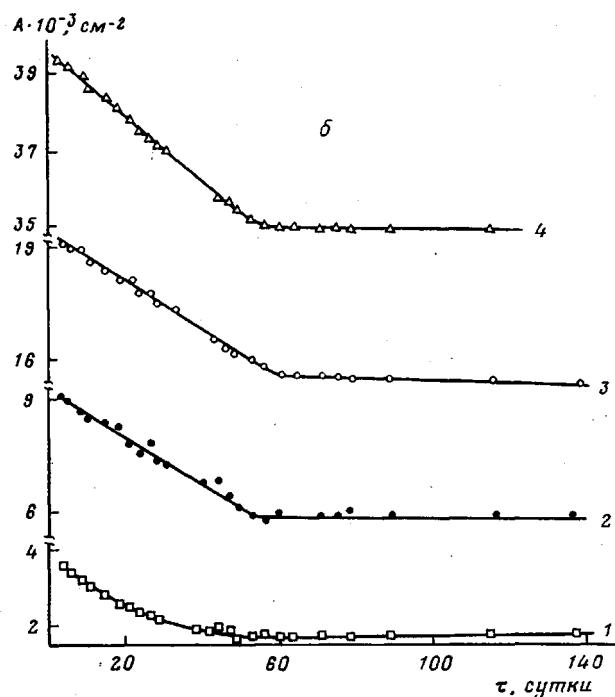
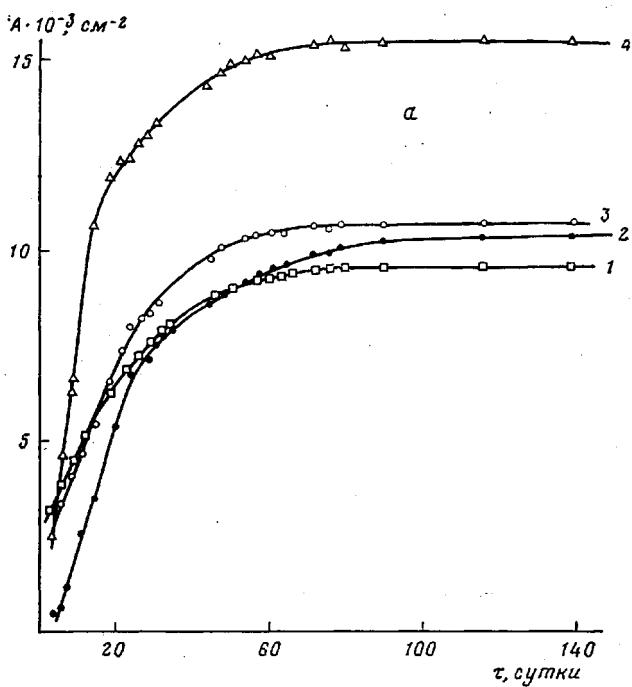


Рис. 4. Кинетические кривые изменения интегральной интенсивности полос *гов* (а) и *транс*-формы (б) в ИК-спектрах ПЭО, подвергнутого старению:

а: 1 — 1358, 2 — 1241, 3 — 1450 и 4 — 962 cm^{-1} ; б: 1 — 1232, 2 — 946, 3 — 1341 и 4 — 1460 cm^{-1}

формации практически не меняется. Интенсивность полос *транс*-формы изменяется антибатно (рис. 4, а). На рис. 5 приведено изменение степени кристалличности ПЭО в процессе старения, рассчитанной по [9]. Ход кривой, представленной на рис. 5, аналогичен ходу кинетических кривых изменения интегральной интенсивности полос *транс*-конформации макромолекул.

Таким образом, старение ПЭО представляет собой сложный многостадийный процесс, включающий окислительную деструкцию, а также конформационные превращения макромолекул. На первой стадии основную роль играет изменение конформации макроцепей, затем становится преимущественным процесс окислительной деструкции. Гидродинамическая активность ПЭО резко снижается [10], а количество *гом*-конформера осо-

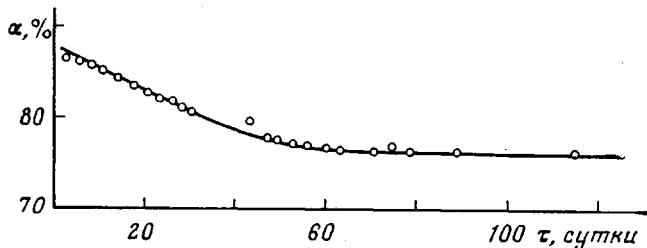


Рис. 5. Кинетическая кривая изменения степени кристалличности ПЭО в процессе старения

бенно быстро нарастает в течение первых нескольких суток старения раствора. Так, например, интенсивность полосы 962 см^{-1} через трое суток хранения раствора увеличивается в 2 раза по сравнению с исходным полимером. Это дает основание полагать, что за снижение гидродинамического сопротивления ответственны кристаллические агрегаты макромолекул в *транс*-конформации [11]. Следовательно, задача повышения гидродинамической активности ПЭО состоит в стабилизации *транс*-конформации макромолекул.

Киевский государственный
университет им. Т. Г. Шевченко

Поступила в редакцию
10 I 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. D. H. Fisher, F. Rodriguez, J. Appl. Polymer Sci., 15, 2975, 1971.
2. Е. Г. Автомян, Е. С. Арутюнян, Пласт. массы, 1976, № 6, 48.
3. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 233.
4. Ч. Н. Р. Рао, Электронные спектры в химии, «Мир», 1964, стр. 40.
5. Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, Изд-во иностр. лит., 1959, стр. 127.
6. H. Matsuura, T. Miyazawa, J. Polymer Sci., 7, A-2, 1735, 1969.
7. H. Matsuura, T. Miyazawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 1798, 1968.
8. W. H. T. Davidson, J. P. Corish, J. Chem. Soc., 1955, 2428.
9. В. В. Нижник, А. И. Баранова, Ю. А. Нуждина, С. С. Пелищенко, Л. М. Демченко, И. А. Усков, Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», 1977, вып. 22, 49.
10. I. W. Hoyt, R. H. Wade, in Water-Soluble Polymer, New York — London, 1973, p. 137.
11. Б. В. Дерягин, К. Ф. Ляшев, О. Г. Новик, Докл. АН СССР, 218, 100, 1974.