

УДК 541.64:532.77

## ОБ АССОЦИАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА В РАСТВОРАХ

Вшивков С. А.

Рассматриваются возможные причины возникновения противоречий данных о термодинамике и структуре растворов ПЭО и об устойчивости ПЭО к деструкции в растворах.

В последние годы появилось большое число работ, посвященных исследованию свойств растворов ПЭО, являющегося наиболее эффективным веществом при гашении турбулентности [1]. При этом приводятся совершенно противоположные сведения о термодинамике и структуре растворов ПЭО и об устойчивости ПЭО к деструкции в растворах. Так, в настоящее время можно считать установленным, что для системы ПЭО – вода в области высоких температур реализуется жидкостное разделение фаз и  $\theta$ -температура составляет 368–373 К [2–9]. В области температур ниже температуры плавления полимера возможна кристаллизация ПЭО при охлаждении его концентрированных водных растворов [2, 5]. Несмотря на это, в работе [10] указывается, что «вода при 303 К является растворителем, близким к  $\theta$ -растворителю», авторы работы [11] считают, что  $\theta$ -температура системы ПЭО – вода составляет 278 К.

При комнатных температурах вода – хороший растворитель ПЭО, и разбавленные растворы этого полимера являются молекулярно-дисперсными [4, 12]. Однако в работах [9, 13] приводятся данные о наличии крупных агрегатов макромолекул ПЭО в разбавленных водных растворах.

Толуол и этилбензол – плохие растворители ПЭО, который до молекулярной степени дисперсности не растворяется в них ни при каких температурах [14]. Бензол тоже является плохим растворителем ПЭО [15, 16], в его растворах существуют крупные ассоциаты макромолекул [17]. Однако в работах [18, 19] указывается, что в бензольных растворах ПЭО находится в молекулярно-дисперсном состоянии. Авторы работы [20] предложили для этой системы соотношение  $[\eta]=9,97 \cdot 10^{-4} M^{0,886}$ , которое довольно часто используют для определения молекулярной массы ПЭО.

Противоположные мнения высказываются и о деструкции ПЭО в растворах [8, 18, 19]. В большинстве работ [18–25] указано, что ПЭО в водных растворах подвергается деструкции, скорость которой возрастает при их течении. Именно с механодеструкцией ПЭО связывают уменьшение со временем способности данного полимера гасить турбулентность.

Отмеченные выше противоречия могут быть обусловлены, по-видимому, двумя факторами: первое – различной методикой приготовления растворов и второе – использованием для оценки молекулярной массы ПЭО методом вискозиметрии и ГПХ, хотя известно, что эти методы дают сведения об эффективных гидродинамических объемах, а не о ММ.

Поскольку ПЭО является кристаллическим полимером, для приготовления его даже разбавленных растворов ( $c < 1$  г/дл) в любом растворителе необходимо (при  $M \geq 10^4$ ) прогревание раствора в течение нескольких суток при 333–353 К. Если растворителем является вода, то последующая необходимая стадия – выдерживание растворов при  $\sim 293$  К, поскольку с понижением температуры термодинамическое средство ПЭО к воде возрастает. Прозрачность растворов ПЭО в ряде органических растворителей не является доказательством их гомогенности, так как показатели

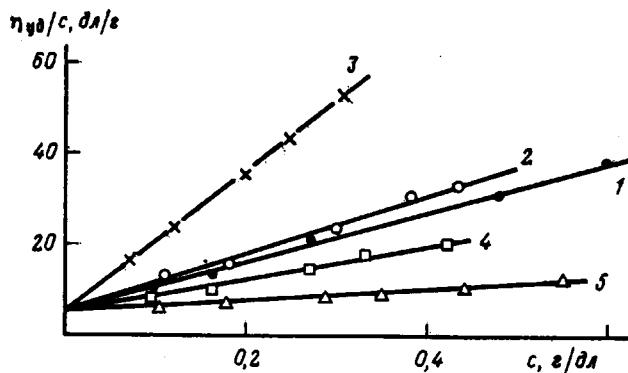


Рис. 1. Концентрационная зависимость приведенной вязкости для системы ПЭО ( $M_w=1,4 \cdot 10^6$ ) – вода при 293 К и  $\tau=0$  (1), 14 (2), 25 (3), 63 (4) и 123 сут (5)

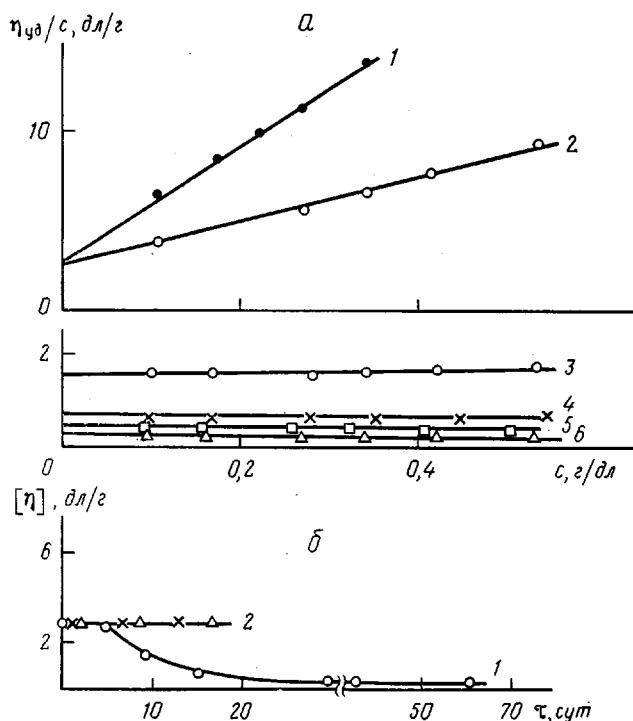


Рис. 2. Концентрационная (а) и временная зависимость (б) приведенной (а) и характеристической вязкости (б) для системы ПЭО ( $M_w=1,4 \cdot 10^6$ ) – толуол. а:  $T=333$  К;  $\tau=0$  (1), 4 (2), 9 (3), 15 (4), 29 (5) и 68 сут (6); б:  $T=333$  (1), 315 и 303 К (2)

преломления компонентов могут быть близкими. Так, разбавленные растворы ПЭО в бензole и толуоле прозрачны, хотя в них существуют крупные ассоциаты, состоящие из  $10^2$ – $10^3$  макромолекул [14, 17].

Характеристическая вязкость  $[\eta]$  не всегда может дать верную информацию о наличии ассоциации в разбавленных растворах полимеров. Теоретически это было рассмотрено Куном и Мозером [26]. Они показали, что в зависимости от характера расположения макромолекул в ассоциате характеристическая вязкость может возрастать, уменьшаться или оставаться неизменной. Этот вывод был экспериментально подтвержден на примере водных растворов метилцеллюлозы [26]. Доти с сотр. [27] также показали, что ПС, в который введены полярные группы  $-\text{OH}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ , ассоциирован в толуоле и не ассоциирован в диоксане. При этом кажущаяся молекулярная масса, определенная в данных растворителях,

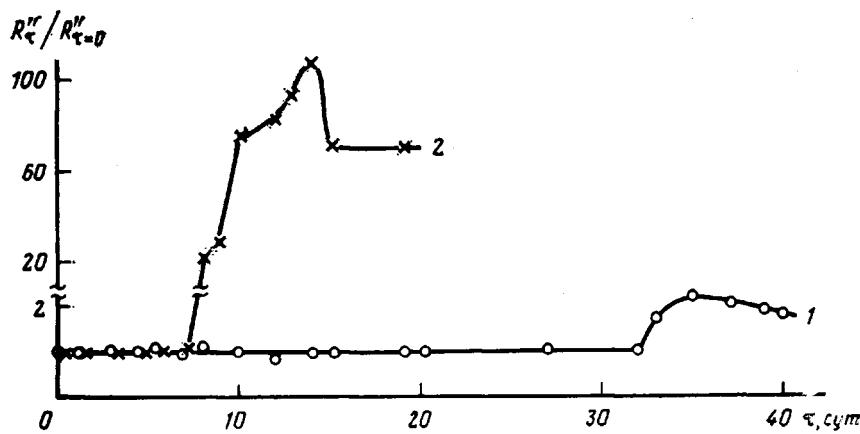


Рис. 3. Временная зависимость  $R_t''/R_{t=0}''$  растворов ПЭО ( $\bar{M}_w = 1,4 \cdot 10^6$ ) в толуоле ( $c = 0,90$  г/дл) при 333 (1) и 303 К (2)

отличается в 13 раз, а характеристическая вязкость только в 1,3 раза. На нечувствительность  $[\eta]$  к ассоциации указывают и другие авторы [12, 14, 17, 28–30].

Значительно чувствительнее к ассоциации метод рэлеевского рассеяния света, который был использован в работе [8] для определения молекулярной массы ПЭО в его растворах в воде и метаноле в зависимости от времени их изотермического выдерживания  $\tau$ . Оказалось, что молекулярная масса полимера не изменяется в течение  $\sim 50$  сут, следовательно ПЭО в этих растворах устойчив к деструкции.

В настоящей работе приводятся результаты исследования светорассеяния и вязкости растворов ПЭО, позволяющие в совокупности с литературными данными более точно судить о причинах изменения свойств растворов данного полимера во времени.

Исследовали ПЭО с  $\bar{M}_w = 1,4 \cdot 10^6$  [4]. Растворы ПЭО в толуоле и в воде готовили при 340 К в течение нескольких суток, водные растворы затем охлаждали до комнатной температуры. Гомогенность и изотропность растворов проверяли, изучая их в поляризованном свете. Светорассеяние растворов определяли по методике [4], для измерений вязкости использовали вискозиметр Оствальда.

На рис. 1 приведены концентрационные зависимости приведенной вязкости системы ПЭО – вода для разных  $\tau$ . Видно, что со временем изменяется тангенс угла наклона зависимости  $\eta_{уд}/c - c$ , но величина  $[\eta]$  в течение 123 сут не изменяется. Размеры макромолекул, определенные методом светорассеяния и рассчитанные по характеристической вязкости совпадают [4]. Совокупность этих данных свидетельствует о том, что деструкция ПЭО в водных растворах практически отсутствует в исследованном диапазоне времени выдерживания растворов.

На рис. 2 приведены результаты исследования приведенной и характеристической вязкостей для системы ПЭО – толуол. Видно, что с увеличением  $\tau$  наблюдается монотонное уменьшение угла наклона зависимости  $\eta_{уд}/c - c$ . После  $\tau = 9$  сут приведенная вязкость уже не зависит от концентрации раствора, т. е. начинает выполняться уравнение Эйнштейна  $\eta = \eta_0(1 + 2,5\varphi_2)$ , справедливое для коллоидных систем ( $\varphi_2$  – объемная доля дисперсной фазы). Аналогичная зависимость наблюдается при 318 и 333 К. Характеристическая вязкость при 333 К значительно уменьшается, при 318 и 303 К практически не изменяется. На первый взгляд эти данные можно трактовать как деструкцию ПЭО при повышенных температурах. Однако результаты исследования светорассеяния указанных растворов приводят к противоположному выводу.

На рис. 3 представлены временные зависимости величины отношения  $R_t''/R_{t=0}''$  ( $R_t''$  – определенные для угла рассеяния  $\theta = 90^\circ$  значения избыточного рассеяния света, отвечающие времени приготовления раство-

**Массы рассеивающих свет частиц и вторые вириальные коэффициенты  
для системы ПЭО ( $\bar{M}_w = 1,4 \cdot 10^6$ ) – толуол**

$t$ , сут	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$A_2 \cdot 10^4$ , $\frac{\text{м}^3 \cdot \text{моль}}{\text{К}^2}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$A_2 \cdot 10^4$ , $\frac{\text{м}^3 \cdot \text{моль}}{\text{К}^2}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$A_2 \cdot 10^4$ , $\frac{\text{м}^3 \cdot \text{моль}}{\text{К}^2}$
	при 333 К		при 318 К		при 303 К	
0	5,0	0	4,0	0	7,0	0
2	–	–	12,5	0	–	–
4	22,0	0	–	–	–	–
7	–	–	10,0	0	–	–
8	–	–	12,5	0	–	–
10	25,0	0	–	–	–	–

ра и времени его изотермического выдерживания соответственно). Видно, что с увеличением  $t$  наблюдается возрастание светорассеяния растворов, свидетельствующее об образовании крупных надмолекулярных частиц (НМЧ). Определенные методом светорассеяния массы НМЧ и вторые вириальные коэффициенты приведены в таблице. Из таблицы следует, что в исследованном диапазоне температур даже в очень разбавленных растворах существуют крупные надмолекулярные частицы ПЭО, масса которых на один-два порядка больше ММ данного образца ПЭО. Это обусловлено плохим взаимодействием полимера с растворителем, о чем свидетельствуют малые значения  $A_2=0$ . Со временем надмолекулярные частицы ПЭО растут, что приводит к фазовому разделению системы. Аналогичное поведение обнаружено для системы ПЭО – этилбензол. Надмолекулярные частицы ПЭО существуют и в их растворах в бензоле [17]. С учетом этих данных представляется некорректным использовать характеристическую вязкость бензольных растворов ПЭО для расчета его молекулярной массы, как это предложено в работе [20].

Несмотря на установившееся представление о том, что уменьшение со временем способности ПЭО гасить турбулентность связано с его механодеструкцией [21–25], нет ни одной работы, в которой прямым структурным методом была бы определена молекулярная масса ПЭО до и после течения его растворов. Такие сведения есть для полиакриламида [31, 32], на механодеструкцию которого при течении растворов указывалось в работах [23, 24]. Авторы работ [31, 32] методами светорассеяния и спектра мутности показали, что в результате механического воздействия в растворах не только не наблюдается деструкция полиакриламида, но, наоборот, образуются крупные НМЧ. По-видимому, аналогичные процессы происходят и в водных растворах ПЭО, поскольку при течении происходит их помутнение и разделение на фазы [6, 33]. Аналогичное явление наблюдали и при течении растворов ПЭО в хлорированном дифениле [34]. Об образовании ассоциатов макромолекул ПЭО при течении водных растворов, ответственных за гашение турбулентности, указывается в работе [30]. Исчезновение этого эффекта со временем, вероятно, связано с необратимым образованием в гидродинамическом поле из этих ассоциатов крупных НМЧ, т. е. с макрорасслаиванием системы.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Хойт Д. // Теорет. основы инж. расчетов. Д. 1972. Т. 94. № 2. С. 1.
- Malcolm G. N., Rowlinson J. S. // Trans. Faraday Soc. 1957. V. 53. № 7. P. 921.
- Nakayama H. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1970. V. 43. P. 1683.
- Тагер А. А., Вшивков С. А., Андреева В. М., Секачева Т. В. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 1. С. 9.
- Baily F. E., Jr., Koleske J. V. Poly(ethylene oxide). N. Y., 1976.
- Вшивков С. А., Тагер А. А., Беньковский А. Д. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 8. С. 603.
- Saeki S., Kuwahara N., Nakata M., Kaneko M. // Polymer. 1976. V. 17. № 8. P. 685.
- Stracielle C. // Makromolek. Chem. 1968. B. 119. № 1. S. 50.
- Polik W. F., Burchard W. // Macromolecules. 1984. V. 16. № 6. P. 978.

10. Киряинко А. А. // Изв. СО АН СССР. Сер. техн. наук. 1978. Т. 13. № 3. С. 147.
11. Chew B., Couper A. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1976. № 2. Р. 382.
12. Eltas H. G., Lys H. // Makromolek. Chem. 1966. В. 92. № 1. С. 1.
13. Cuniberti C., Ferrando R. // Polymer. 1972. V. 13. № 4. Р. 379.
14. Тагер А. А., Вшивков С. А., Приданникова Н. А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 3. С. 566.
15. Khanarian G. K., Tonelli A. E. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 2. Р. 145.
16. Thomas D. K., Charlesby A. // J. Polymer Sci. 1960. V. 52. № 2. Р. 195.
17. Carpenter D. K., Santiago G., Hunt A. H. // J. Polymer Sci. Polymer Symp. 1974. № 44. Р. 75.
18. Татевосян Е. Л., Бабич В. А., Карапеева Н. Н., Тарноруцкий М. М. // Высокомолек. соед. Б. 1974. Т. 16. № 3. С. 284.
19. Нуждина Ю. А., Нижник В. В., Усков И. А. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 9. С. 675.
20. Booth C., Price C. // Polymer. 1966. V. 7. № 2. Р. 85.
21. Круглицкий Н. Н., Порайко И. Н. // Хим. технология. 1977. № 4. С. 13.
22. Patterson R. W., Abernathy F. H. // J. Fluid. Mech. 1970. V. 43. № 4. Р. 689.
23. Balakrishnan C., Gordon R. J. // Proc. VII Intern. Congr. Rheol. Gottenburg, 1976. Р. 408.
24. Katsibas P., Balakrishnan C., White D., Gordon R. J. // Proc. Intern. Conf. Drag. Reduct. Cambridge, 1974. Р. B13.
25. Васецкая Н. Г., Йоселевич В. А., Пилипенко В. Н. // Некоторые вопросы механики сплошной среды. М., 1978. С. 55.
26. Kohn W., Mozer P. // Makromolek. Chem. 1961. В. 44–46. № 1. С. 71.
27. Tremontozzi Q. A., Steiner R. F., Doty P. // J. Amer. Chem. Soc. 1952. V. 74. № 11. Р. 2070.
28. Моравец Г. Макромолекулы в растворе. М., 1967. 398 с.
29. Колнибологчук Н. К., Кленин В. И., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 10. № 12. С. 2257.
30. Dunlop E. H., Cox L. R. // Phys. Fluids. II. 1977. V. 20. № 10. Р. 203.
31. Макагон Б. П., Быкова Е. Н., Безрукова М. А., Кленин С. И., Иванюта Ю. Ф., Повх И. Л., Торякин А. И. // Инж.-физ. журн. 1985. Т. 49. № 3. С. 378.
32. Кленин В. И., Колнибологчук Н. К., Шпакова Н. А. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 3. С. 208.
33. Giles W. B. // Nature. 1969. V. 224. № 8. Р. 584.
34. Laufer Z., Jalik H. L., Staverman G. I. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1973. V. 11. № 12. Р. 3005.

Уральский государственный  
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию  
11.XII 1986

## ON ASSOCIATION OF POLYETHYLENE OXIDE IN SOLUTIONS

Vshivkov S. A.

S u m m a r y

The possible reasons of arising of inconsistent data on thermodynamics and structure of PEO solutions and degradative stability of PEO in solutions are discussed.