

羟乙基纤维素和聚氧化乙烯在超声波辐照下的降解与嵌段共聚的研究*

陈克强 沈堃 李惠林 徐僖**

(成都科学技术大学高分子研究所)

摘 要

本文分别研究了在超声波辐照下羟乙基纤维素(HEC)和聚氧化乙烯(PEO)在水溶液中的降解规律, HEC与PEO在水溶液中的超声波辐照共聚反应。用DTA、IR、MS、X射线衍射和偏光显微镜初步研究了共聚物的结构, 证明所得产物主要是嵌段共聚物。将浓度为0.5%的HEC/PEO水溶液在 $25 \pm 1^\circ\text{C}$, 频率为18.2kHz, 超声波强度(以逆变器主回路输入电流表示)为2.5A下辐照10分钟, 共聚物产率为55.07%。

HEC和PEO是两种常用的非离子型水溶性聚合物, 在高矿化水中稳定性高。PEO对流体具有优良的减阻性能, 但附着性较差, HEC对沙岩的吸着力强, 但摩擦较大。如能获得一种HEC和PEO的嵌段或接枝共聚物, 则可为油、气田的钻采和开发提供一种兼具HEC和PEO性能的新高分子材料。

本文就超声强度和溶液浓度等因素对HEC和PEO在水溶液中降解反应的影响分别进行了研究, 对HEC/PEO在水溶液中的超声辐照嵌段共聚反应条件、共聚物产率、组成和结构等进行了探讨。

实 验 部 分

1. 原料的提纯

HEC: 将浓度为1.5%的水溶液过滤后用溶液量3倍的丙酮沉淀。再溶解、沉淀一次, 然后在 $50 \sim 60^\circ\text{C}$ 真空干燥至恒重。提纯后的HEC分子量, 按 $[\eta] = 4.70 \times 10^{-4} \bar{M}_w^{0.80}$ (水, 25°C) 计算^[1], $\bar{M}_w = 2.26 \times 10^5$ 。

PEO: 以水/乙醇(1/1, 体积比)为溶剂, 将浓度为2%的溶液过滤后加入溶液量1%的冰醋酸, 用1.2倍的乙醚沉淀。再溶解、沉淀一次, 然后在 $50 \sim 60^\circ\text{C}$ 真空干燥至恒重。提纯后的PEO分子量, 按 $[\eta] = 1.25 \times 10^{-4} \bar{M}_w^{0.78}$ (水, 30°C) 计算^[2], $\bar{M}_w = 2.48 \times 10^5$ 。

2. 实验装置

实验装置同文献[3]。采用的频率为18.2kHz; 变幅杆材质为1Cr18Ni9Ti不锈钢,

* 1983年8月26日收到。

** 参加本工作的还有梁阳华、谭祖耀、赵仕余同志。

直径 15mm.

3. 超声降解

在 HEC (或 PEO) 水溶液中, 加入 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 对苯二酚 (游离基终止剂), 在不同条件下进行降解反应.

4. HEC/PEO 在水溶液中的超声嵌段共聚

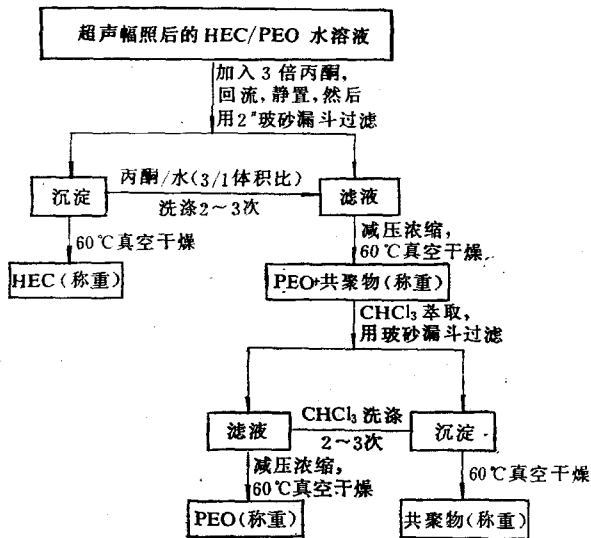


图 1 HEC、PEO 和 HEC-PEO 共聚物的分离程序

将浓度为 0.5% HEC/PEO (1/1, 重量比) 水溶液, 在声强 2.5A, $25 \pm 1^\circ \text{C}$ 下进行超声辐照一定时间, 然后按图 1 程序分离.

5. 共聚物的鉴定

通过浊度滴定和 DTA, 鉴别组成与共聚物相同的 HEC/PEO 共混物; 通过元素分析计算共聚物的组成; 通过红外光谱和裂解质谱明确共聚物的化学结构; 再通过 X 射线衍射和偏光显微镜了解共聚物的聚集态结构.

结果与讨论

1. HEC 和 PEO 在超声辐照下的降解

图 2、3 分别为在不同声强和不同浓度时 HEC 和 PEO 的降解曲线. 超声强度越高, 溶液浓度越低, 降解程度越大. 在辐照初期, 分子量降低的速率较快, 以后逐渐趋于一极限值.

在超声波辐照下, 大分子链每断裂一次, 产生两个游离基. 链的断裂次数和游离基生成速率可由下式算得^[4]:

$$\nu = \bar{P}_0 / \bar{P}_t - 1 \quad \frac{dR^*}{dt} = 2 \frac{d\nu}{dt} C \quad (\text{mol/l} \cdot \text{sec})$$

式中 ν 为在辐照时间为 t 时每个聚合物分子的平均断裂次数, C 为降解前聚合物溶液浓

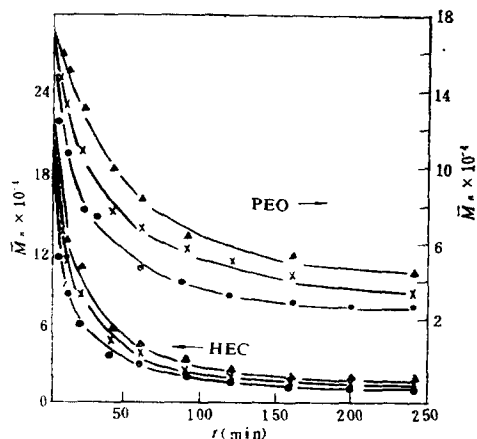


图2 HEC、PEO 在 0.5% 水溶液中, 不同声强下的降解曲线 ($25 \pm 0.1^\circ\text{C}$)
 \blacktriangle 1.5A; \times 2.0A; \circ 2.5A

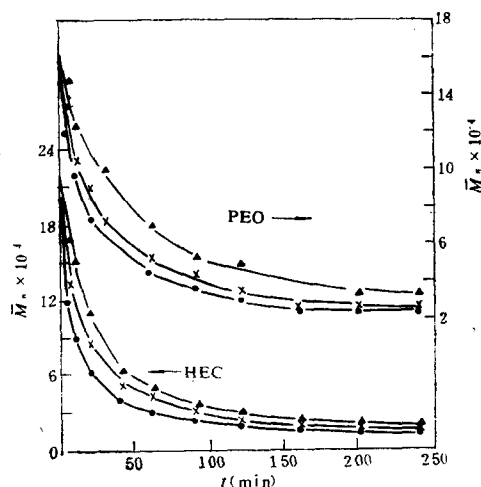


图3 HEC、PEO 在不同浓度的水溶液中的降解曲线 (声强: 2.5A, $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$)
 \blacktriangle 1.5%; \times 1.0%; \circ 0.5%

度 (mol/l), \bar{P}_0 及 \bar{P}_t 分别为降解前和降解 t 时间后聚合物的数均聚合度。聚合物的粘均聚合度 \bar{P}_η 和数均聚合度 \bar{P}_n 可按下式进行换算^[5]:

$$[\bar{P}_\eta / \bar{P}_n]^\alpha = \Gamma(3 + \alpha) / 2^{(\alpha+1)}$$

式中 α 为 Mark-Houwink 公式中的指数, Γ 为伽马函数。

表1 HEC 和 PEO 在超声辐照下的断裂次数和游离基生成速率*

辐照时间 (min)	$\bar{M}_{n,t} \times 10^{-4}$		ν		$dR^*/dt \times 10^8 (\text{mol/l, sec})$	
	HEC	PEO	HEC	PEO	HEC	PEO
5	11.84	12.03	0.91	0.42	11.19	7.47
10	8.93	10.64	1.53	0.61	9.42	5.67
20	6.42	7.59	2.52	1.27	6.86	4.89
40	3.84		4.89		6.06	
60	3.09	4.54	6.30	2.78	5.93	3.58
90	2.34	3.63	8.66	3.73	5.62	2.89
120	2.00	3.05	10.30	4.61	4.87	2.52
160	1.59	2.61	13.20	5.56	3.89	1.72
200	1.40	2.51	15.10	5.84	2.98	0.74
240	1.26	2.37	16.90	6.22	1.96	0.24

* $\bar{M}_{n,0, \text{HEC}} = 2.26 \times 10^5$, $\bar{M}_{n,0, \text{PEO}} = 1.71 \times 10^5$
 声强: 2.5A, 反应温度: $25 \pm 1^\circ\text{C}$

表1 所列为 PEO 和 HEC 在 0.5% 水溶液中进行辐照降解时的断裂次数和游离基生成速率。可知 dR^*/dt 在辐照 5 分钟时最大, 随辐照时间的延长而逐渐减小。刚性链比柔性链更易降解, 辐照 10 分钟 HEC 的 \bar{M}_n 下降率为 60.49%, PEO 下降 37.78%。

2. HEC 和 PEO 在超声辐照下的共聚

为提高产率, 共聚反应应尽可能选在游离基生成速率较高的辐照初期进行。表 2 所

表 2 辐照时间对共聚物产率和组成的影响*

辐照时间 (min)	试 样 重 (mg)			产率(%)	共聚物中 PEO (%)	
	共聚前 HEC + PEO	共 聚 后				
		HEC	PEO			共聚物
5	166.6	5.6	75.0	85.6	51.38	9.48
10	171.6	0.6	76.8	94.5	55.07	10.84
20	166.1	16.9	70.8	73.3	44.13	8.61
30	166.4	29.5	75.6	59.3	35.64	6.73
40	165.6	37.6	79.0	49.6	29.95	5.70
60	159.6	51.5	79.1	30.4	19.05	2.63
90	165.0	61.2	79.7	23.4	14.18	2.55

* HEC/PEO (1:1, 重量比), 浓度: 0.5%, 2.5A, 25±1°C

列为共聚物产率和组成随辐照时间的变化情况。辐照 10 分钟, 产率即达到最大值。随辐照时间的延长, 不仅 HEC 和 PEO 游离基生成速率下降, 在共聚物生成的同时, 共聚物分子链也将发生断裂, 因而产率将逐渐下降。

3. 嵌段共聚物的分析鉴定

(1) 元素分析: 表 3 所列为用 MOD-1106 型元素分析仪测得的辐照 10 分钟试样的氢含量和共聚物中 PEO 含量的计算值。后者与通过物料平衡获得的 PEO 含量 10.84% (表 2) 尚接近。

表 3 HEC、PEO 及 HEC-PEO 中的氢含量及共聚物中的 PEO 含量

试 样	H(%)	HEC-PEO 中 PEO (%)
HEC	6.66	
PEO	8.59	
HEC-PEO 共聚物	6.83	8.81

(2) 浊度滴定: 图 4 为采用 721 型分光光度计, 用丹宁酸和氯化钠作沉淀剂^[6]测得的 HEC-PEO(91.19:8.81) 共聚物和组成与其相同的共混物的浊度曲线。在沉淀剂用量 4—6ml 之间, 共混物的浊度曲线出现平直部分, 而共聚物的浊度曲线则是一条连续曲线。这是在共混物中, PEO 与 HEC 各自反映本身的溶解-沉淀行为。

(3) 差热分析: 图 5 为用 CDR-1 型差动热分析仪测得的 HEC-PEO(91.19:8.81) 共聚物和组成与其相同的共混物的差热分析曲线。在共混物的差热曲线(III)上, 在 63°C 处有一明显的相应于 PEO 熔点的吸热峰; 在 321°C 处有明显弯曲, 为 HEC 的热分解温度。在共聚物的差热曲线(IV)上, 在 320°C 左右无明显弯曲, 仅在 57°C 处有 HEC 的脱水峰, 进一步证明了 HEC-PEO 是一种共聚物, 而不是混合物。

(4) 红外光谱分析: 用 IR-450 型红外分光光度计测得的 PEO、HEC 和 HEC-PEO(91.19:8.81) 共聚物的红外光谱。885—890、1000—1124 和 1250—1429cm⁻¹ 分别为 HEC 分子中的伯羟基、醚和缩醛、和仲羟基的特征吸收峰波数。850cm⁻¹ 为 PEO 分子中 —CH₂CH₂O— 的特征吸收峰波数。在 HEC-PEO 共聚物的谱图中包含这两种均聚物的特

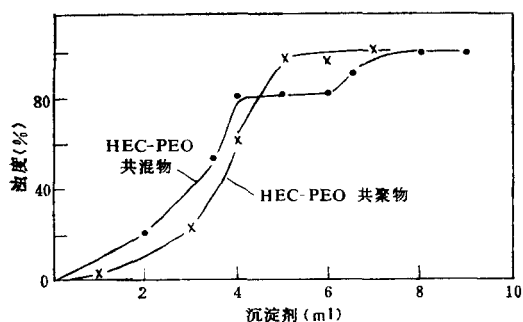


图4 浊度滴定曲线(波长 400nm, 加沉淀剂 40min. 后测定)

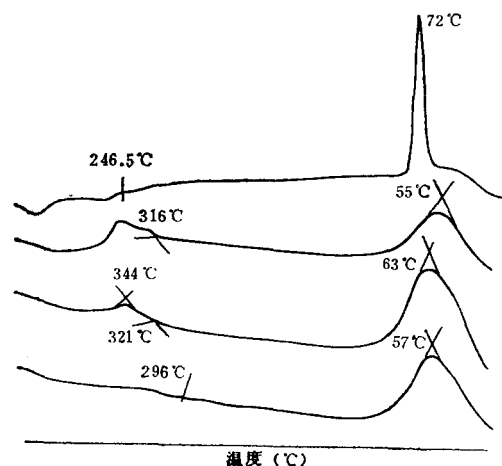
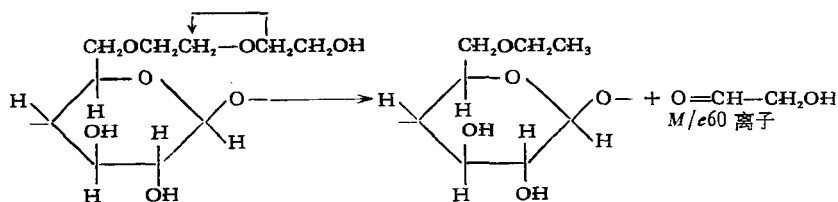


图5 差热分析曲线(氮气)

征峰。对比共聚物中伯羟基的吸收强度与 HEC 中 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 吸收强度, 无明显变化, 排除了在该处接枝的可能, 否则共聚物中 $885-890\text{cm}^{-1}$ 处的吸收强度将显著降低。对比共聚物与 HEC 中仲羟基的吸收强度, 亦未发现有所降低, 因而可以认为 HEC 中的三个羟基均未被取代, 所得 HEC-PEO 主要是嵌段共聚物。

(5) 质量色谱: 图 6、7 为用 MAT 质谱仪测绘的 HEC 及 HEC-PEO(91.19:8.81) 共聚物的质量色谱图。由于 $M/e60$ 离子出现在高质量数离子之前, 因而可以认为 HEC 的裂解开始发生在羟乙基侧基, 而后才是主链断裂。 $M/e60$ 离子是按下列过程产生的:



$M/e60$ 离子的相对丰度与高质量离子 ($M/e215$ 、 259 、 279 、 303 、 339 等) 相对丰度之比, 表征 HEC 分子中侧基的相对数量。如果共聚发生在侧基位置, 此比值将下降。质量色谱表明: 它们并未下降。这进一步证明共聚反应不是发生在 HEC 的侧基上, 而是发生在主链上。

(6) X 射线衍射谱: 图 8 为用 3015 型 X 射线衍射-荧光光谱仪测得的 HEC、PEO 和 HEC-PEO 嵌段共聚物的 X 射线衍射图谱。在共聚物的衍射谱中, 在扫描角度 (2θ) $26-29^\circ$ 处有 PEO 的特征峰, 表明该共聚物既有排列规整的 PEO 结晶区, 也含有分子链不易敛集的 HEC 的无规区。

(7) 偏光显微镜照片: 图 9 为用 ROW 型偏光显微镜在两个尼科尔棱镜交叉 (消光) 位置拍摄的 PEO 和 HEC-PEO 嵌段共聚物的照片, 表明该共聚物为含有结晶链束的无定形高聚物。PEO 晶体(图 9I) 尺寸在 250μ 以上。在共聚物(图 9II) 中, PEO 球晶仍

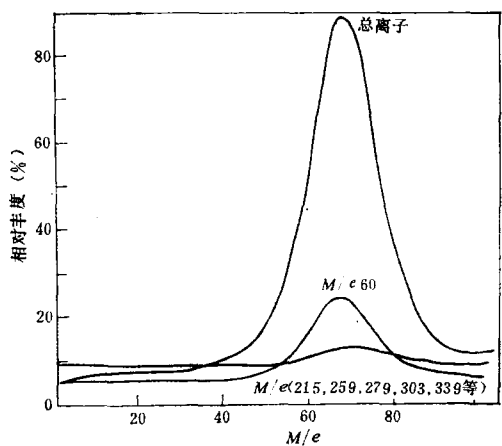


图 6 HEC 的质量色谱图

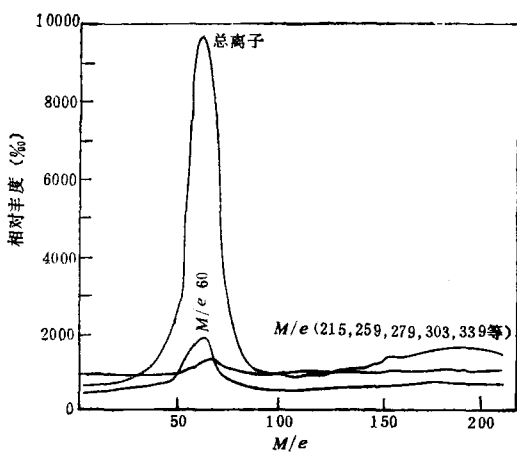


图 7 HEC-PEO 共聚物的质量色谱图

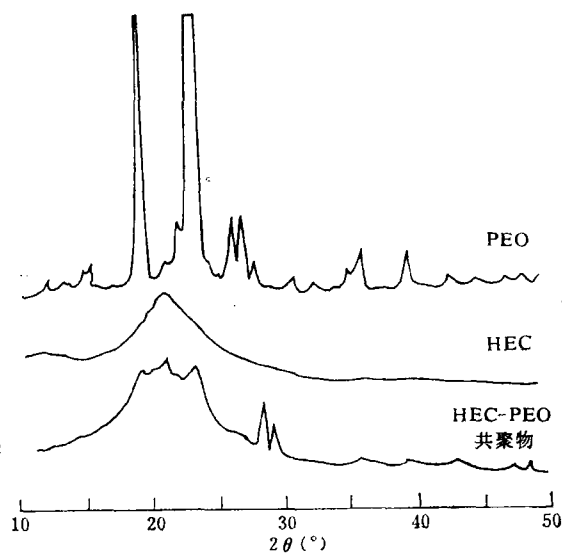


图 8 HEC, PEO 和 HEC-PEO 嵌段共聚物的 X 射线衍射谱
($\text{CuK}\alpha$, 35~40kV 20~30mA, 8000CPS)

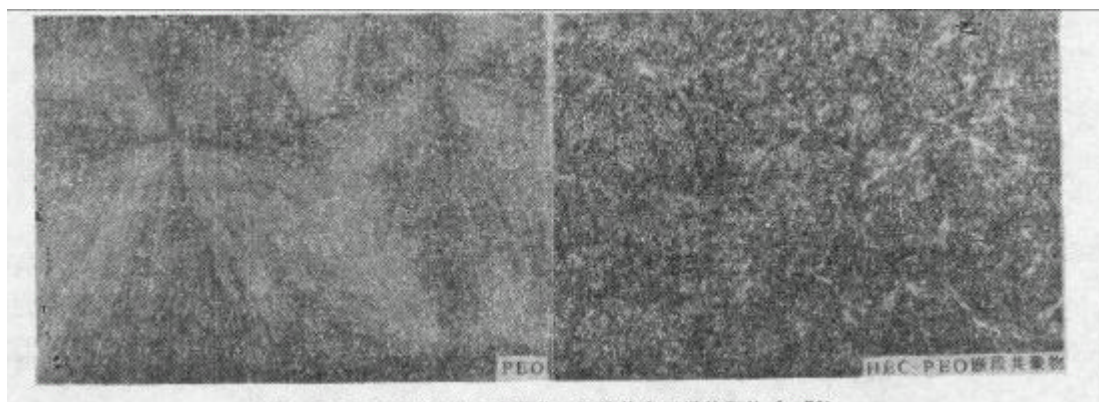


图 9 PEO 和 HEC-PEO 嵌段共聚物的偏光显微镜照片 ($\times 70$)

明显可见,但晶体尺寸仅 80μ 左右。

致谢 化工部晨光化工研究院和四川大学化学系协助进行部分测试工作,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Tatsuo Sato and David E. Nalepa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1978**, *22*, 865—867.
- [2] Bailey, F. E. Jr. and Koleske, J. V., "Poly (ethylene Oxide)", *Academic Press*, New York, 1976, 48pp.
- [3] 李文端, 徐僖, 高分子通讯, **1983**, (1), 31—38.
- [4] 中川和明, 川濑进, 加倉井敏夫, 高分子论文集, **1976**, 33(7), 399~404.
- [5] Ovenall, D. W., *J. Polym. Sci.*, **1960**, *42*, 458.
- [6] Attia, Y. A. and Rubio, J., *Brit. Polym. J.*, **1975**, *7*, 135—138.

STUDIES ON ULTRASONIC DEGRADATION AND BLOCK COPOLYMERIZATION OF HYDROXYETHYL CELLULOSE AND POLY(ETHYLENE OXIDE)

CHEN Kejiang, SHEN Ye, LI Huilin and XŪ Xi

(Polymer Research Institute, Chengdu University of Science And Technology, Chengdu)

ABSTRACT

The ultrasonic degradation of hydroxyethyl cellulose (HEC) and poly(ethylene oxide) (PEO) in aqueous solution, and copolymerization of HEC with PEO were studied respectively. The structure of the copolymer was identified by DTA, IR, MS, X-ray diffraction and polarizing microscope and the copolymer prepared is a block one mainly. The copolymer, formed by irradiating 0.5% HEC/PEO aqueous solution for a period of 10 min. at 25°C and 18.2 kHz with 2.5 A input current on reversed main circuit, amounts to 55.07%.