

РАСТВОРИМОСТЬ НЕКОТОРЫХ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ

*П. В. Козлов, М. М. Иовлева, А. Х. Хакимова,
А. Зезин, А. Клушина*

Вопрос о растворимости привитых сополимеров дифильного типа был подробно обсужден ранее на примере привитого сополимера, полученного на основе полистирола и акриловой кислоты [1, 2]. В настоящей работе сделана попытка расширения круга объектов для изучения процессов растворимости привитых сополимеров. Для этого, во-первых, были исследованы другие привитые сополимеры дифильного типа и, во-вторых, были изучены противоположные им привитые сополимеры, а именно — привитые сополимеры, исходные компоненты которых близки по растворимости, т. е. имеют общие растворители.

В качестве дифильных сополимеров были взяты привитые сополимеры, полученные на основе крахмала и стирола (исходное соотношение 1 : 15) и на основе полиэтилентерефталата и акриловой кислоты. Получение и характеристика этих полимеров описаны ранее [3, 4]. Представителями другого типа привитых сополимеров служили привитые сополимеры, полученные на основе полистирола и винилацетата, а также на основе полизобутилена и стирола, описанные уже в [4].

Экспериментальные данные и их обсуждение

Предварительное качественное определение растворимости привитого сополимера из крахмала и полистирола (КР — ПСТ) показало, что этот сополимер ведет себя подобно привитому сополимеру из полистирола и полиакриловой кислоты (ПСТ — ПАК). Он ограниченно растворим в бензиловом спирте при нагревании, при охлаждении растворы остаются гомогенными. Осаждение полимера можно вызвать добавлением метилового спирта. На основании этих данных для изучения диаграммы состояния был использован метод добавления осаждающего компонента к раствору [1, 5]. Полученная диаграмма представлена на рис. 1. Здесь же приведена диаграмма для привитого сополимера из ПСТ — ПАК, полученная нами ранее [1]. Как видно из рисунка, диаграммы совершенно аналогичны: они характеризуются очень узкой областью, определяющей существование раствора (3—4%), и большой областью гетерогенного состояния системы.

Поведение в процессах растворения привитого сополимера из полиэтилентерефталата и полиакриловой кислоты (ПЭТФ — ПАК) было иным, чем ПСТ — ПАК, КР — ПСТ. Этот сополимер в небольших концентрациях (1—2%) также растворим в бензиловом спирте при нагревании, но при охлаждении растворы не остаются гомогенными — наступает очень быстрое расслаивание раствора на две фазы: верхнюю в виде прозрачного раствора и нижнюю в виде осадка (раствор бензилового спирта в полимере). Это обстоятельство позволило для изучения диаграммы состояния этого сополимера применить метод определения равновесных концентраций двух слоев при определенных температурах [6]. Диаграмма раство-

римости приведена на рис. 2, а. Эта диаграмма подобна обычным диаграммам двухкомпонентных систем как низкомолекулярных веществ (фенол — вода), так и высокомолекулярных (акриллатные полимеры — хлороформ) [6].

Таким же методом получена диаграмма состояния для привитого сополимера из полизобутилена и полистирола (ПИБ—ПСТ). Качественная характеристика растворимости привитого сополимера из полизобутилена и полистирола дана в работе Мага [7]. Согласно этой характеристике данный привитый сополимер ограниченно растворим в циклогексане. Ука-

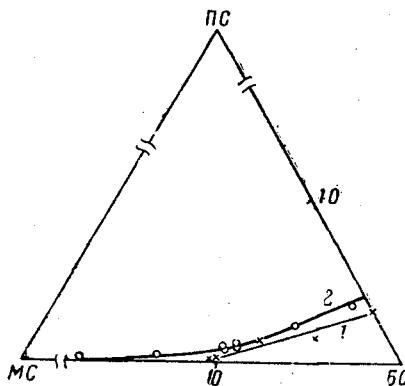


Рис. 1

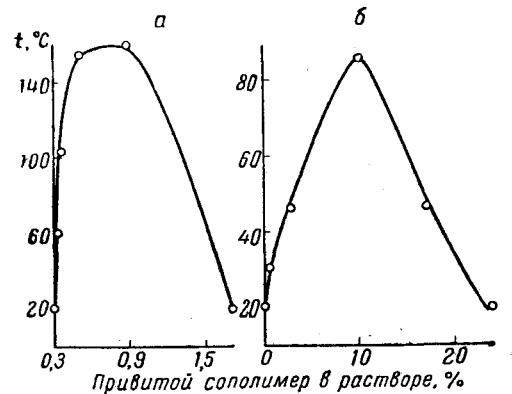


Рис. 2

Рис. 1. Диаграммы состояний:

1 — привитый сополимер (ПС) из полистирола и полиакриловой кислоты — бензиловый спирт (БС) — метиловый спирт (МС); 2 — привитый сополимер из крахмала и полистирола

Рис. 2. Диаграмма состояния системы:

а — привитый сополимер из полизилентерефталата и полиакриловой кислоты — бензиловый спирт;
б — привитый сополимер из полизобутилена и полистирола — циклогексан

занное явление было использовано нами для изучения диаграммы растворимости ПИБ—ПСТ. Диаграмма приведена на рис. 2, б. Верхняя критическая точка определена при длительном термостатировании (3-е суток) раствора в запаянном капилляре.

Диаграмма показывает, что для привитого сополимера гетерогенная область очень значительна: концентрации сосуществующих слоев при 20° 0,23% (верхнего) и 24,0% (нижнего). Исходный полизобутилен неограниченно растворим в циклогексане, полистирол также растворяется в циклогексане при нагревании. Акт прививки 30%-ного полистирола на молекулах полизобутилена резко ухудшил растворимость привитого сополимера по сравнению с полизобутиленом и полистиролом.

Ухудшение растворимости в результате прививки наблюдалось нами и для другого привитого сополимера, исходные компоненты которого имеют общие растворители, — для привитого сополимера из полистирола и поливинилацетата (ПСТ — ПВА). Этот привитый сополимер по растворимости близок к дифильным привитым сополимерам: он растворяется при нагревании в бензиловом спирте с образованием 4—5%-ных растворов; метиловый спирт, который является растворителем поливинилацетата, вызывает осаждение привитого сополимера. Диаграмма растворимости, полученная методом добавления осаждающего компонента к раствору, изображена на рис. 3. Она показывает, что и в этом случае, как для привитых сополимеров дифильного типа, гетерогенная область велика. Интересно обратить внимание в связи с этим на растворимость составляющих гомополимеров в бензиловом спирте. На этом же рисунке приведена диаграмма состояния для исходного полистирола в смеси бензилового и метилового спиртов. Область раствора в этом случае проходит

через всю плоскость треугольника до 90%-ной концентрации полимера в системе. Поливинилацетат неограниченно растворяется в смеси бензилового и метилового спиртов.

Особо отметим, что все полученные диаграммы состояния подтверждают ранее сделанное заключение, что привитые сополимеры в процессах растворения ведут себя как один компонент [1].

В целом диаграммы растворимости привитых сополимеров дифильного типа, а также сополимеров, исходные компоненты которых имеют общие

растворители, свидетельствуют о том, что акт прививки, как правило, ухудшает истинную растворимость привитого сополимера по сравнению с исходными гомополимерами. Интересно сопоставить это положение с данными

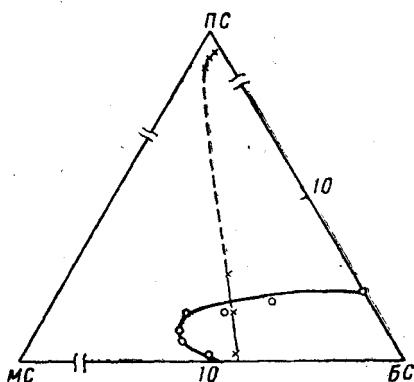


Рис. 3. Диаграммы состояний:

Сплошная линия — привитый сополимер (ПС) из полистирола и поливинилацетата—бензиловый спирт (БС)— метиловый спирт (МС); пунктирующая линия — исходный полистирол

о термомеханических свойствах привитых сополимеров. Для этих свойств наблюдается иная картина: точки переходов из одного физического состояния в другое (T_c , T_t) привитого сополимера «суммируются» по сравнению с исходными гомополимерами, и это приводит к расширению интервала высоко эластического состояния полимера ($T_c - T_t$) [8].

Изучение диаграмм состояния позволяет охарактеризовать растворимость полимера по величине области гомогенного раствора: чем больше эта область, тем лучшей растворяющей способностью обладает растворитель по отношению к полимеру, тем большее средство растворителя к полимеру. Однако, описывая таким образом растворимость полимеров, диаграммы состояния почти не вскрывают того или иного поведения полимеров в процессах растворения. Для выяснения этих причин может служить изучение растворимости полимеров при помощи термодинамических параметров, точнее тех их изменений, которые имеют место в процессах растворения. К таким параметрам относятся: изменение изобарного изотермического потенциала растворителя ($\Delta \bar{Z}_1$), принятное за меру средства растворителя к полимеру, и изменения его составляющих: энергетического ($\Delta \bar{H}_1$) и энтропийного ($T \Delta \bar{S}_1$) факторов.

Определив изменения всех этих функций для какого-либо одного растворителя в процессах взаимодействия его с привитым сополимером и отдельно с исходным гомополимером, можно судить о том, как изменилась растворяющая способность растворителя, а также относительная роль энергетического и энтропийного факторов для привитого сополимера по сравнению с исходным гомополимером. Такие определения были выполнены нами ранее для системы бензол — привитый сополимер из полистирола и полиакриловой кислоты (ПСТ — ПАК) [2]. Было показано, что растворяющая способность бензола ухудшилась по отношению к привитому сополимеру из-за присутствия в нем полиакриловой кислоты, что это ухудшение вызвано уменьшением отрицательной энергетической составляющей и что энтропийная составляющая бензола в системе бензол — привитый сополимер отрицательна и не благоприятствует процессу набухания. На основании факта уменьшения абсолютного значения энтропийной составляющей в случае с привитым сополимером было высказано

но предположение, что прививка полиакриловой кислоты к полистиролу вызвала уплотнение структуры рыхлоупакованного полистирола.

Представляло интерес провести такие исследования и для других привитых сополимеров и в первую очередь для привитого сополимера из полистирола и поливинилацетата, в котором та же основная цепь, что в ПСТ — ПАК, но другие боковые ответвления. Однако в этой работе мы ограничились определением лишь интегральных теплот набухания, данные о которых приведены в таблице.

Нам представляется, что уже эти данные позволяют определить характер воздействия прививки на растворимость привитого сополимера по сравнению с исходным гомополимером. Привитый сополимер ПСТ — ПАВ, как и ПСТ — ПАК, ограниченно набухает в бензоле. Следовательно, сродство бензола к нему уменьшилось по сравнению с исходным полистиролом, т. е. уменьшилось значение изобарного изотермического потенциала $\Delta \bar{Z}_1$. Однако согласно данным таблицы энергетическая составляющая этого потенциала $\Delta \bar{H}_1$ должна возрасти по своей абсолютной величине: интегральная теплота набухания ПСТ — ПВА в бензоле +6,3 кал/г полимера: эта величина для исходного полистирола +4,8 кал/г полимера. Это возрастание могло быть обусловлено взаимодействием привитого поливинилацетата с бензолом. Определение интегральной теплоты смешения поливинилацетата с бензолом показало, что этот эффект близок к нулю. Значит, увеличение $\Delta \bar{H}_1$ должно быть обусловлено разрыхлением структуры полистирола в результате прививки. Это подтверждают данные по определению теплот смешения привитого сополимера со смесью гидрированных мономеров в сравнении с механической смесью (см. таблицу). Известно, что чем более положительна интегральная теплота смешения полимера с своим гидрированным мономером, тем более рыхлой упаковкой молекул характеризуется полимер [9].

Разрыхление структуры привитого сополимера должно проявиться в росте отрицательного значения $T\Delta \bar{S}_1$ для привитого сополимера по сравнению с исходным полистиролом. Значит, можно предполагать, что для привитого сополимера ПСТ — ПВА ограниченная растворимость обусловлена возрастанием отрицательного энтропийного эффекта, ибо энергетическая составляющая возросла в сторону, благоприятную для растворимости.

Интересно отметить, что прививка на одну и ту же основную молекулу полистирола различных мономеров — акриловой кислоты и винилацетата — вызвала два противоположных эффекта в плотности упаковки молекул в материале: в первом случае — уплотнение, во втором — разрыхление. По-видимому, это обусловлено резко различной индивидуальной природой полиакриловой кислоты и поливинилацетата и в первую очередь различием в межмолекулярном взаимодействии кислотных и сложноэфирных групп.

Обобщая данные по определению термодинамических функций, описывающих процессы взаимодействия растворителя с привитыми сополимерами, можно заключить, что акт прививки может вызывать существенные изменения и в энергетическом, и в энтропийном эффекте взаимодействия растворителя с привитым сополимером по сравнению с исходным

Интегральные теплоты набухания систем

Состав системы	Интегральная теплота набухания, кал/г полимера
Полистирол — бензол	+4,8
ПСТ — ПВА — бензол	+6,3
ПСТ — ПВА в смеси гидрированных мономеров (этилбензол — этилацетат)	+6,9
Механическая смесь из ПСТ и ПВА в смеси гидрированных мономеров	+4,8

гомополимером. Вследствие этого резкое ухудшение растворимости привитых сополимеров объясняется, по-видимому, в одних случаях неблагоприятными изменениями энергетической, а в других — энтропийной составляющих в процессах набухания и растворения таких сополимеров.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность В. А. Каргину за участие в обсуждении результатов и постоянное внимание к работе.

Выводы

- Изучены диаграммы состояния ряда привитых сополимеров дифильного типа (крахмал — полистирол, полиэтилентерефталат — поликарболовая кислота) и привитых сополимеров, исходные компоненты которых имеют общие растворители (полизобутилен — полистирол, полистирол — поливинилацетат).

- Показано, что во всех исследованных случаях акт прививки вызывал ухудшение истинной растворимости привитого сополимера по сравнению с исходными гомополимерами.

- Для привитого сополимера из полистирола и поливинилацетата процесс взаимодействия с растворителем описан при помощи термодинамических функций на основании данных об интегральных теплотах смещения привитого сополимера с бензолом и со смесью гидрированных мономеров. Предположено, что акт прививки в данном случае вызвал разрыхление в структуре полистирола. Это проявилось в росте отрицательного значения энтропийной составляющей изобарного изотермического потенциала и обусловило ограниченную растворимость привитого сополимера. Полученные данные сопоставлены с данными для привитого сополимера из полистирола и поликарболовой кислоты, исследованного ранее. На основании сопоставления высказано положение, что акт прививки может вызывать существенные изменения и в энергетическом и в энтропийном эффекте взаимодействия растворителя с привитым сополимером по сравнению с исходным гомополимером и что резкое ухудшение растворимости привитых сополимеров по сравнению с гомополимерами, таким образом, связано в одних случаях с неблагоприятными изменениями энергетической, а в других — энтропийной составляющих в процессах набухания и растворения таких сополимеров.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
9 VI 1960

ЛИТЕРАТУРА

- М. М. Иовлева, П. В. Козлов, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, **129**, 1093, 1959.
- М. М. Иовлева, П. В. Козлов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **2**, 937, 1960.
- В. А. Каргин, П. В. Козлов, Н. А. Платэ, И. И. Конорева, Высокомолек. соед., **1**, 114, 1959.
- П. В. Козлов, М. М. Иовлева, А. Х. Хакимова, А. Зезин, Высокомолек. соед., **2**, 1575, 1960.
- I. N. Brönsted, V. Volgavartz, Trans. Faraday Soc. **36**, 619, 1940.
- С. П. Панков, В. А. Каргин, З. А. Роговин, Ж. физ. химии, **10**, 607, 1937.
- M. Magat, J. Danon, M. Jobard, M. Lautont, M. Michel, C. Wippler, J. Polymer Sci., **34**, 517, 1959.
- Н. А. Платэ, Привитые сополимеры и их физико-химические свойства. Канд. дис. МГУ им. М. В. Ломоносова, 1960.
- А. А. Тагер, Термодинамические свойства растворов аморфных высокомолекулярных соединений и строение полимеров. Докторская диссертация. ФХИ им. Л. Я. Карпова, 1956.

SOLUBILITY OF SOME GRAFT COPOLYMERS

*P. V. Kozlov, M. M. Ivleva, A. Kh. Khakimova, A. Zezin,
A. Klushina*

Summary

On the basis of studies of the diagrams of state of the diphenyl type of graft copolymers (starch-polystyrene, polyethyleneterephthalate-polyacrylic acid) and of the copolymers of which the initial components have a common solvent (polystyrene-polyvinylacetate, polyisobutylene, polystyrene) it has been suggested that the act of grafting as a rule causes a loss in the true solubility of the graft copolymer as compared with the initial homopolymers.

Comparison of the integral heats of swelling of the polystyrene-polyvinylacetate graft copolymer in benzene and in a mixture of hydrogenated monomers with a mechanical mixture of the polymers in the hydrogenated monomers, as well as with polystyrene in benzene clearly demonstrated an increase in ΔH_1 on dissolution of the graft copolymer. This shows that as a result of the grafting loosening of the chain packing took place. At the same time the sharp decrease in solubility of graft copolymer is explained by an increase in the negative entropy effect.

The data obtained have been discussed in the light of the thermodynamic data on solubility of polystyrene-polyacrylic acid copolymer obtained by us earlier.