

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1973

Том (A) XV

№ 10

УДК 539.107 : 532.74 : 541.64

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
НА ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СОПОЛИМЕРОВ
2-ЭТИЛГЕКСИЛМЕТАКРИЛАТА И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ
В СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Л. С. Болотникова, А. Г. Зак, И. С. Лишанский,
Д. А. Малышев, Ю. Н. Панов, С. Я. Френкель

Исследована зависимость $[\eta]$ сополимера 2-этилгексилметакрилата с 3,1 мол.% акриловой кислоты (АК) с $M = 10^6$ в смешанных растворителях толуол — ТГФ, толуол — метилэтилкетон (МЭК) при 25°. Установлено, что в системе толуол — ТГФ $[\eta]$ возрастает до предельного постоянного значения при концентрации ТГФ 20 об.%; в системе толуол — МЭК максимальное значение $[\eta]$ также достигается при 20 об.% протофильтрального компонента, однако при дальнейшем повышении содержания МЭК $[\eta]$ понижается. Последний эффект обусловлен перекрестно-избирательной сольватацией компонентов сополимера. На величину $[\eta]$ сополимера в солевой форме (100%-ная степень нейтрализации) ТГФ и МЭК не оказывают заметного влияния. Использование в качестве второго компонента растворителя MeOH не оказывается на величине $[\eta]$ сополимера с 3,1 мол.% АК, но оказывает заметное влияние на $[\eta]$ сополимера с 13 мол.% АК, что связано с осаждающим действием MeOH.

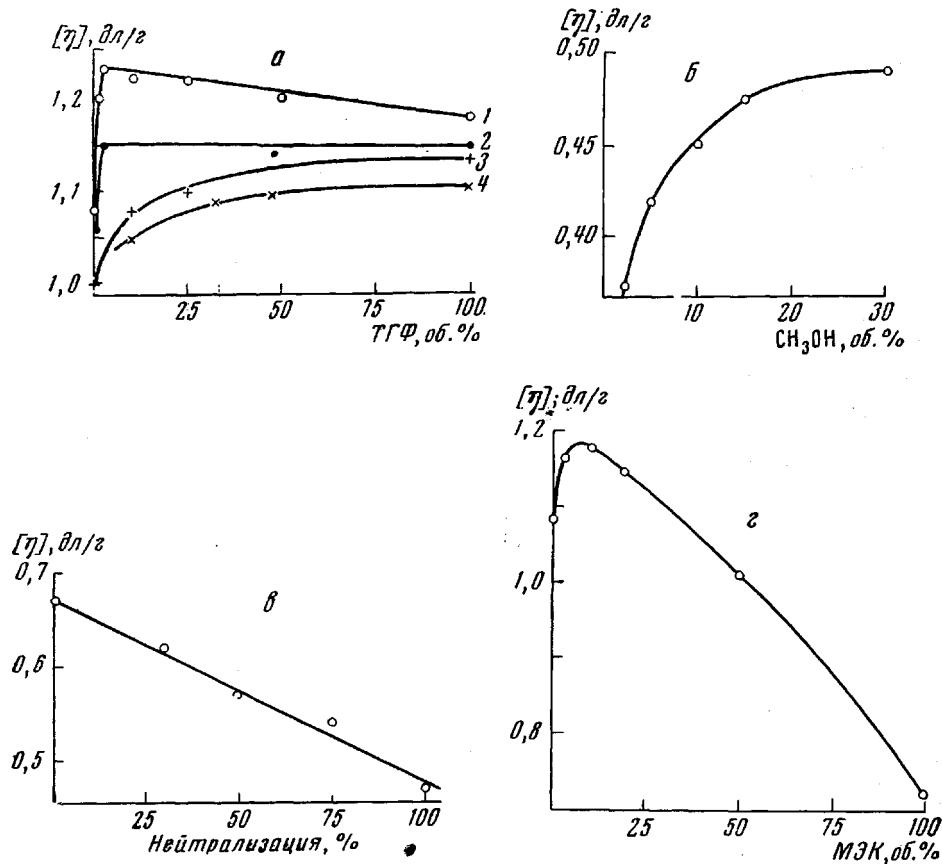
При изменении состава смешанного растворителя, например толуола и тетрагидрофурана (ТГФ) или толуола и метилэтилкетона (МЭК), характеристическая вязкость $[\eta]$ сополимера 2-этилгексилметакрилата (ЭГМА) и акриловой кислоты (АК) быстро нарастает с увеличением содержания протофильтрального компонента и достигает при некотором его критическом содержании постоянного значения [1]. По мере нарастания степени нейтрализации кислотных групп сополимера эффекты изменения характеристической вязкости при вариации состава растворителя постепенно снижаются до их практически полного исчезновения. Поведение сополимеров ЭГМА и АК аналогично поведению сополимеров метилметакрилата (ММА) и метакриловой кислоты (МАК) в смешанном растворителе — дихлорэтане (ДХЭ) и диметилформамиде (ДМФА) [2, 3]. Для последней системы эффекты уменьшения гидродинамических размеров, обусловленные образованием внутрицепных водородных связей, пропорциональны произведению степени полимеризации \bar{P}_n на мольное содержание звеньев МАК в полимерных цепях a [2]. Представляло интерес проверить справедливость установленных ранее закономерностей и для сополимеров ЭГМА и АК. В данной работе исследовали зависимости характеристической вязкости высокомолекулярного сополимера с пониженным содержанием АК в смешанных растворителях по сравнению с ранее исследованным сополимером [1].

Сополимер ЭГМА с 3,1 мол.% АК получали, как и ранее [1], радикальной сополимеризацией исходных мономеров в массе при мольном отношении мономеров в исходной смеси 15 : 1 и концентрации инициатора — динитрила азизомасляной кислоты 0,1%; температура полимеризации 60°, продолжительность полимеризации 7 час., выход 60%. Сополимеры очищали осаждением из растворов в эти-

ловый спирт [1]. Мольное содержание АК определяли потенциометрическим титрованием, молекулярный вес оценивали по рассеянию света в МЭК (10^6) *.

Измерения характеристической вязкости при 25° проводили на вискозиметре Уббелоде со временем истечения для чистого растворителя не менее 100 сек. и градиентом скорости для растворителя порядка 1000 сек^{-1} . Значения характеристической вязкости оценивали из построения по Хеллеру [4].

Прежде чем переходить к рассмотрению полученных результатов, отметим, что упомянутый выше параметр, определяющий изменение гидродинамических размеров, или «сжатие» полимерных клубков, из-за образования внутрицепных водородных связей, ($\bar{P}_n \cdot a$) составляет для исследованного сополимера $1,5 \cdot 10^4$. Эта величина близка по значению к полученной



Зависимость $[\eta]$ сополимеров ЭГМА с 3,1 (а, г) и 13 мол. % АК (б, в) от состава смешанных растворителей (а, б, г) и от степени нейтрализации кислотных групп в толуоле + 15 об. % CH_3OH (в)

* — толуол — ТГФ: 1 — исходный образец, 2 — образец, нейтрализованный на 25, 3 — на 50 и 4 — на 100%; б — толуол — CH_3OH , в — толуол — МЭК

для ранее исследованного низкомолекулярного ($3 \cdot 10^5$) сополимера ЭГМА и АК (13 мол. %), для которого ($\bar{P}_n \cdot a$) = $2,1 \cdot 10^4$ [1]. Очевидно, для сравнительного анализа и не требуется полное совпадение параметров обоих образцов, а достаточно, чтобы они совпадали по порядку величины, поскольку эффекты сжатия клубков оцениваются отношением $\Delta[\eta]/(\bar{P}_n \cdot a)$, где $\Delta[\eta] = [\eta]_{\max} - [\eta]_{\min}$, $[\eta]_{\max}$ — характеристическая вязкость в толуоле, в котором реализованы практически все внутрицепные водородные связи, $[\eta]_{\max}$ — характеристическая вязкость в смешанных растворителях,

* Авторы выражают благодарность И. А. Барановской за измерение молекулярного веса сополимера.

в которых существуют главным образом водородные связи типа полимер – растворитель. Обозначим эту величину как $[\eta]_{\text{пр}}$ – приведенная характеристическая вязкость.

На рисунке, *a* приведены зависимости характеристических вязкостей высокомолекулярного сополимера ЭГМА и АК, а также полученных на его основе иономеров от состава смешанного растворителя – толуола и ТГФ. Общий характер поведения аналогичен наблюденному ранее для низкомолекулярного образца [1]. С увеличением в растворителе содержания ТГФ, конкурирующего с полимерными звеньями при образовании водородных связей, характеристическая вязкость быстро возрастает до максимального значения, причем приведенная критическая концентрация, при которой достигается максимум, $c_{\text{кр}} \approx 1,5$ об. % ТГФ, что почти в три раза выше, чем для системы сополимеров ММА и МАК в ДХЭ+ДМФА [2]. Было установлено, что для сополимеров ЭГМА и АК при замене ТГФ на ДМФА $c_{\text{кр}} \approx 0,4$ [1]. Отсюда очевидно, что наблюдаемое различие в $c_{\text{кр}}$ связано с разной активностью второго компонента растворителя, т.е. с его различной способностью конкурировать с полимерными звеньями при образовании водородных связей (ДМФА существенно активнее). Механизм же разрыва внутрицепных водородных связей (напомним, что речь идет о характеристических вязкостях) должен быть во всех рассматриваемых случаях подобен и связан с предпочтительной сольватацией. Этот термин следует применять вместо менее строгого «избирательная сольватация», поскольку в последнем случае (по определению) для разрыва водородных связей между полимерными звеньями достаточно было бы ввести эквимольное количество активного компонента, т.е. существенно меньшее, чем это имеет место на практике.

Переходя к рассмотрению величины $[\eta]_{\text{пр}}$, отметим, что в чистом толуоле, а соответственно и других смешанных растворителях, в которых характеристическая вязкость еще не достигает максимума, значение $[\eta]_{\text{пр}}$, в противоположность ожиданиям [2], меняется от образца к образцу. Для высокомолекулярного и низкомолекулярного образцов $[\eta]_{\text{пр}}$ составляет $1 \cdot 10^{-5}$ и $2 \cdot 10^{-5}$ соответственно. Обнаруженное различие может быть связано с двумя причинами. Во-первых, при относительно высоких содержаниях АК в цепях (13 мол. % для низкомолекулярного образца) возможно отклонение от линейности и усиление эффектов сжатия клубков. И, во-вторых, при уменьшении содержания АК в цепи возрастает относительное содержание длинноцепных алкильных привесков и соответственно возрастает их эффективная экранирующая способность, затрудняющая образование водородных связей с далекими по цепи звеньями, которые, собственно, только и могут вносить вклад в эффекты сжатия клубков. Безусловно вторая причина должна быть определяющей.

По мере нейтрализации образцов с повышением содержания ионов металла в цепях изменение состава растворителя перестает сказываться заметным образом на гидродинамических размерах клубков, поскольку ТГФ не способен разрушать ионные связи между полимерными звеньями (рисунок, *a*). Аналогичное поведение было обнаружено для низкомолекулярного образца [1].

В некоторых случаях определенное воздействие на ионные связи можно оказать введением в растворитель в качестве второго компонента, например метилового спирта. На рисунке, *b* приведена зависимость характеристической вязкости от состава растворителя толуола с CH_3OH для низкомолекулярного сополимера ЭГМА и АК, нейтрализованного на 100 %. При повышении содержания в растворителе CH_3OH характеристическая вязкость возрастает лишь до $\sim 0,5$, т.е. до несколько меньшей величины, чем это имело место при полной ликвидации внутрицепных водородных связей (в этом случае характеристическая вязкость достигала 0,67). В растворителе постоянного состава (рисунок, *c*) характеристическая вязкость линейно убывает с повышением степени нейтрализации. Поскольку

данный смешанный растворитель следует отнести к перекрестно-избирательному типу [5], пониженные эффекты нарастания характеристической вязкости с изменением состава растворителя можно объяснить как частичным разрывом ионных связей, так и осаждающим действием CH_3OH на звенья ЭГМА. Для высокомолекулярного сополимера, нейтрализованного до 100%, у которого мало содержание звеньев МАК (3 мол. %), вообще не возрастает характеристическая вязкость при введении CH_3OH (до 30%). По-видимому, в этом случае эффекты ионизации перекрываются осаждающим влиянием CH_3OH .

Крайне интересные изменения в поведении низкомолекулярного и высокомолекулярного образцов наблюдаются в смешанном растворителе толуоле с МЭК (рисунок, г). Для низкомолекулярного образца МЭК можно отнести к общим растворителям для обоих компонентов сополимера, поскольку кривая зависимости характеристической вязкости от состава растворителя при критической концентрации МЭК становится более пологой [1]. Для высокомолекулярного образца эта зависимость проходит через ярко выраженный максимум. Следовательно, систему толуол и МЭК можно отнести к перекрестно-избирательным растворителям [5]. Аналогичным образом ведет себя низкомолекулярный сополимер в смешанном растворителе толуоле и ДМФА, причем гомополимер ЭГМА вообще нерастворим в ДМФА [1]. По-видимому, наблюдаемое различие в поведении связано с резким падением растворимости звеньев ЭГМА с ростом молекулярного веса образцов. По этим же причинам в рассматриваемой системе снижается максимальное значение характеристической вязкости до 1,18 (в сравнении с 1,23 в растворителе толуол+ТГФ). Значение c_{kp} сохраняется, поскольку оно связано лишь со способностью второго компонента конкурировать при образовании водородных связей с полимерными звеньями.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
31 I 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. С. Болотникова, А. Г. Зак, И. С. Лишанский, Д. А. Малышев, Ю. Н. Панов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., Б15, 995, 1973.
2. Н. Т. Куралова, Ю. Н. Панов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., Б11, 428, 1969.
3. Yu. N. Panov, O. Quadrat, M. Bohdanecký, Europ. Polymer J., 4, 661, 1968.
4. W. Hellege, J. Colloid Sci., 9, 547, 1954.
5. А. Коротков, Л. А. Шибаев, Л. М. Пирков, В. Г. Алдошин, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 1, 443, 1959.