

УДК 541.64:532.107:547.391.1

**ОСОБЕННОСТИ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ  
МАКРОМОЛЕКУЛ 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*

Сополимеры различных винильных соединений с непредельными карбоновыми кислотами проявляют в смешанных растворителях склонность к избирательным взаимодействиям как между отдельными цепями, так и в пределах одной макромолекулы. Интенсивность этих взаимодействий может регулироваться изменением состава растворителя, как это было наглядно показано на примере сополимеров метилметакрилата и метакриловой кислоты (МАК) в смешанном растворителе диметилформамид (ДМФА) — дихлорэтан (ДХЭ) [1, 2].

Одной из относительных характеристик избирательных взаимодействий может служить гидродинамический объем макромолекул, оцениваемый характеристической вязкостью. Этим методом мы воспользовались при исследовании поведения сополимеров 2-этилгексилметакрилата (ЭГМА) и акриловой кислоты (АК) в смешанных растворителях. Используемый сополимер представляет особый интерес для подобного рода исследований, поскольку, благодаря наличию длинного неполярного заместителя, он растворим в неполярных растворителях. Кроме того, избирательные взаимодействия представлялось возможным регулировать изменением состава не только смешанного растворителя, но и сополимера при частичной или полной нейтрализации кислотных групп основаниями. Замещение протонов кислотных групп ионами металла приводит к образованию, так называемых, иономеров [3]. Иономеры на основе сополимеров олефинов с АК или МАК представляют значительный научный и практический интерес [4, 5], а исследование их поведения в разбавленных растворах может пролить свет на природу иономерных связей в сополимерах в конденсированном состоянии. В литературе имеются противоречивые данные по этому вопросу, хотя ему уделяется большое внимание в связи с исследованиями сополимеров этилена с АК и МАК, приведшими к созданию нового типа сополимера «сурлин А» [3].

**Экспериментальная часть**

Сополимеры ЭГМА и АК (13 мол.%) получали радикальной сополимеризацией исходных мономеров в массе при следующих условиях: соотношение ЭГМА : АК = 4 : 1 (в молях); концентрация динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) 0,5%; 70°; продолжительность полимеризации 1,5 часа; выход 70%. Сополимер очищали переосаждением его 5%-ного раствора в бензole в 10-кратный избыток метанола. Содержание АК определяли индикаторным титрованием раствора сополимера в тетрагидрофуране (ТГФ) или в толуоле (с добавлением небольшого количества метанола) спиртовой щелочью (индикатор фенолфталеин). Молекулярный вес ( $3 \cdot 10^5$ ) оценивали по светорассеянию \*.

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

Гомополимеризацию ЭГМА проводили в массе в присутствии ДАК (0,2%) при 70° в течение 40 мин. Выход 80%. Полимер очищали переосаждением.

Гомополимеризацию АК проводили в растворе бензола при концентрации мономера 20%, ДАК — 0,1% при 70° в течение 30 мин. Выход 50%. Полимер очищали переосаждением из 5%-ного раствора в изопропаноле в петролейный эфир.

Характеристические вязкости определяли из построения по Хеллеру [6]

$$\frac{1}{2} \left[ \frac{c}{\eta_{уд}} + \ln \frac{c}{\eta_{отн}} \right] = \frac{1}{[\eta]} - (k' - 0,25)$$

$\eta_{уд}$  — удельная и  $\eta_{отн}$  — относительная вязкости;  $c$  — концентрация;  $k'$  — параметр Хаггинса.

Измерения проводили на вискозиметре Уббелоде при градиенте скорости для чистого растворителя порядка 1000 сек<sup>-1</sup>.

### Растворимость гомо- и сополимеров

Растворитель	Сополимер *	Гомополимеры	
		ЭГМА	АК
Толуол	р	р	н. р
Этилбензол	р	р	н. р
ТГФ	р	р	Набухает
Гексан, гептан	н. р	р	н. р
Ацетон	р при > 30°	Набухает	Набухает
ДХЭ	н. р	р	н. р
Этилформиат	р	р при > 30°	н. р
ДМФА	Набухает	н. р	р
Изопропанол	р при > 5°	Набухает	р
Метилэтилкетон (МЭК)	р	р	Набухает
Бутанол	р	р	Набухает

\* р — растворим, н. р — нерастворим.

Растворимости гомополимеров и сополимера в различных растворителях, определенные визуально, приведены в таблице. Для нейтрализации кислотных групп в сополимере к 10%-ному раствору сополимера в бензоле добавляли рассчитанное количество раствора метилата натрия в метаноле; растворители отгоняли в вакууме. Степень нейтрализации контролировали титрованием остаточных кислотных групп.

### Результаты и их обсуждение

Направленные вариации избирательных взаимодействий в смешанных растворителях сводятся к подбору двух таких растворителей, в одном из которых хорошо сольватируются оба гомополимера, а во втором — лишь гомополимер ЭГМА. Естественно, что первый компонент должен обладать способностью конкурировать с полимерными звеньями в образовании водородных связей.

Наиболее подходящей парой растворителей для сополимера является смесь толуол — ТГФ. Действительно (рис. 1, а), по мере увеличения содержания ТГФ в растворителе происходит постепенное возрастание характеристической вязкости до некоторого постоянного значения. Такое поведение может быть объяснено тем, что при введении ТГФ происходит постепенный разрыв внутрицепных водородных связей типа полимер — полимер и образование связей типа полимер — растворитель [1, 2]. В случае гомополимера ЭГМА, у которого нет звеньев, способных к образованию водородных связей типа полимер — полимер, характеристическая вязкость практически не зависит от состава смешанного растворителя.

Следует отметить, что при замене толуола на этилбензол никаких количественных изменений в поведении системы не наблюдается.

При использовании вместо ТГФ ДМФА, который также способен успешно конкурировать в образовании водородных связей с полимерными

звеньями, кривая зависимости характеристической вязкости сополимера от состава растворителя проходит через максимум (рис. 1, б). Начальный рост характеристической вязкости обусловлен разрывом внутрицепных водородных связей, а последующее снижение характеристической вязкости — падением растворимости сополимера (в ДМФА гомополимер ЭГМА не растворим).

На системе толуол — МЭК (рис. 2) сохраняется общая качественная картина, однако максимальное значение характеристической вязкости — 0,45 дл/г, что может быть объяснено худшим термодинамическим качеством МЭК.

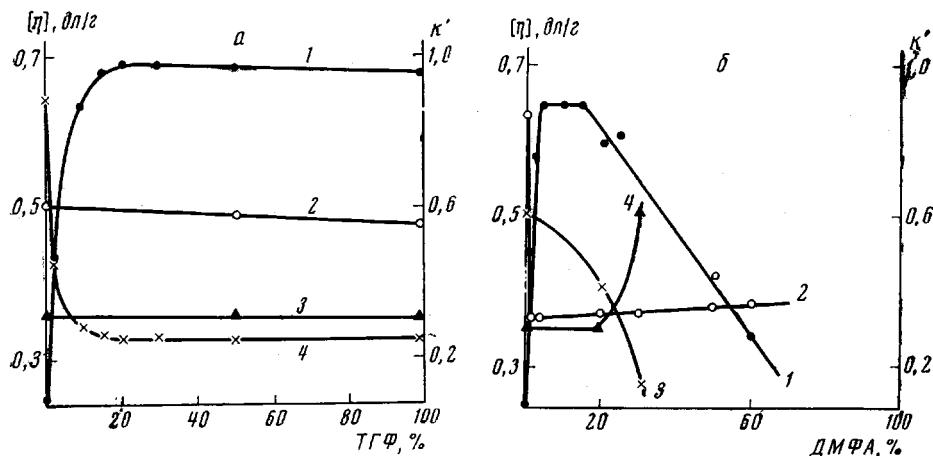


Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости (1, 3) и параметра Хаггинса (2, 4) для сополимера (1, 2) и гомополимера ЭГМА (3, 4) от состава смеси толуол — ТГФ (а) и толуол — ДМФА (б)

При вариации растворителя в системе сополимер — смешанный растворитель параметр Хаггинса, как и следовало ожидать [7], изменяется антибатно характеристической вязкости (рис. 2), уменьшаясь по мере разрыва водородных связей между полимерными звеньями и образования водородных связей типа полимер — растворитель от высоких значений (0,9) до нормальных для хороших растворителей (0,3).

Замещение протонов кислотных групп в сополимере на ионы натрия приводит к образованию тройного сополимера, в котором возможны уже три типа взаимодействий: диполь-дипольные, диполь-ионные и чисто ионные. С увеличением степени замещения снижается число звеньев сополимера, способных образовывать водородные связи типа полимер — полимер. Это приводит к изменению характера зависимости характеристической вязкости от состава смешанного растворителя (рис. 3). Происходит постепенное вырождение начального участка кривой, связанного с разрывом внутрицепных водородных связей. В отличие от поведения растворов ненейтрализованных сополимеров [8], где характеристическая вязкость, достигнув максимального значения, остается постоянной, в растворах иономеров вслед за резким возрастанием характеристической вязкости, обусловленным разрывом оставшихся водородных связей, по мере дальнейшего повышения содержания ТГФ в растворителе наблюдается ее непрерывный рост. Отмеченное явление, свидетельствующее о возрастании гидродинамического объема макромолекул в растворе, видимо, связано с ослаблением ионных связей типа полимер — полимер вследствие сольватации катионов ионных пар ТГФ. Следует отметить, что максимальное значение характеристической вязкости, достигаемое в чистом ТГФ, снижается по мере замещения протонов на ионы натрия (рис. 4).

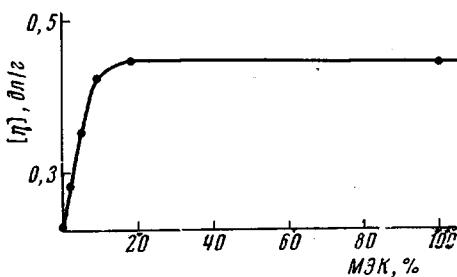


Рис. 2

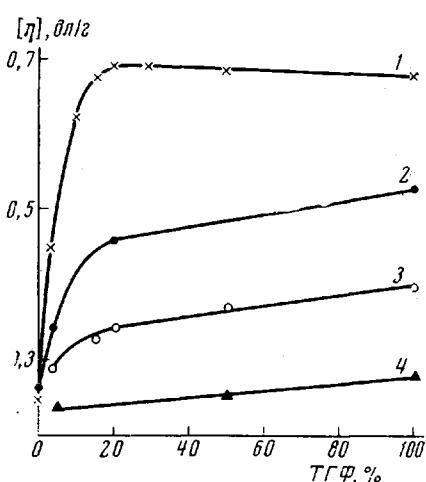


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость  $[\eta]$  сополимера от состава смеси толуол — МЭК

Рис. 3. Зависимость  $[\eta]$  сополимера от состава смеси толуол — ТГФ при степенях нейтрализации 0 (1); 25 (2); 75 (3) и 100% (4)

Рис. 4. Зависимость  $[\eta]$  (1) и  $k'$  сополимеров (2) от степени нейтрализации в ТГФ

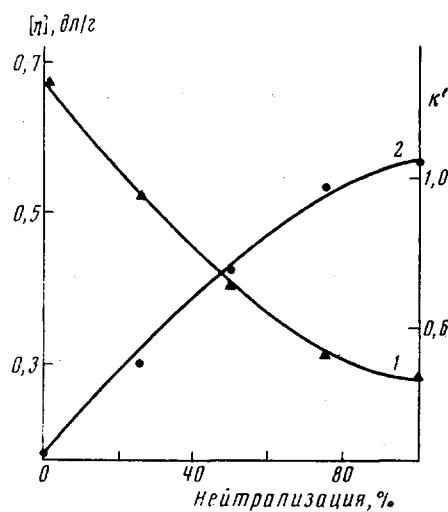


Рис. 4

Таким образом, сопоставление гидродинамического поведения сополимера ЭГМА с АК в нейтрализованной и ненейтрализованной формах позволяет заключить, что ионные связи по своей эффективности в сжатии макромолекулярных клубков практически эквивалентны водородным связям. Однако, в отличие от водородных связей, в присутствии ТГФ ионные связи полностью не разрушаются, а лишь ослабевают.

### Выводы

1. Исследовано гидродинамическое поведение сополимера 2-этилгексилметакрилата и акриловой кислоты (13 мол.%) с молекулярным весом  $3 \cdot 10^5$  в смешанных растворителях (толуол — тетрагидрофуран, толуол — диметилформамид, толуол — метилэтилкетон). Сополимер исследовали в нейтрализованном и ненейтрализованном состояниях.

2. Показано, что вследствие избирательных взаимодействий макромолекулярные клубки в неполярных растворителях находятся в сильно сжатой форме. Введение в систему растворителей, способных к образованию водородных связей, приводит к прогрессирующему развертыванию макромолекулярного клубка как за счет разрыва водородных связей типа полимер — полимер, так и за счет ослабления внутрицепных ионных связей.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Yu. N. Panov, O. Quadrat, M. Bohdanecký, *Europ. Polymer J.*, **4**, 661, 1968.
2. Ю. Н. Панов, С. А. Агранова, С. Я. Френкель, *Коллоидн. ж.*, **30**, 269, 1968.
3. В. Рийс, Химия и технол. полимеров, **3**, 3, 1966.
4. D. Satas, R. Mihalik, *J. Appl. Polymer Sci.*, **12**, 2373, 1968.
5. А. С. Семенова, А. Ф. Николаев, *Пласт. массы*, 1967, № 10, 67.
6. W. Heller, *J. Colloid. Sci.*, **9**, 547, 1954.
7. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, *Структура макромолекул в растворах*, изд-во «Наука», 1964.
8. В. Г. Алдшин, С. Я. Френкель, *Высокомолек. соед.*, **4**, 166, 1962.

---

### PECULIARITIES OF THE HYDRODYNAMIC BEHAVIOR OF MACROMOLECULES OF 2-ETHYLHEXYL METHACRYLATE-ACRYLIC ACID COPOLYMERS IN MIXED SOLVENTS

*A. S. Bobotnikova, A. G. Zak, I. S. Lishanskii,  
Ya. A. Malyshев, Yu. N. Panov, S. Ya. Frenkel,*

#### Summary

A study has been made of the dependence of the hydrodynamic volume (in terms of intrinsic viscosity  $[\eta]$ ) of macromolecules of copolymers of 2-ethylhexyl methacrylate and methacrylic acid (13 mol.%) on the mixed solvent composition (toluene with tetrahydrofuran, dimethylformamide or methyl ethyl ketone) and the neutralization degree of carboxyl groups. It has been found that for pure copolymer  $[\eta]$  increases with increasing second component content up to a constant value (the inflection point ~20 vol.%), which is due to the rupture of the intrachain hydrogen bonds. As the neutralization degree increases, the initial section of the  $[\eta]$ -solvent composition curves degenerates,  $[\eta]$  increasing monotonically over the whole composition range as the result of the weakening of ionic bonds.