

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIII

СОЕДИНЕНИЯ

1981

№ 3

УДК 541.64 : 547.458.81

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ДИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ПОЛИСТИРОЛОМ И ИХ СМЕСЕЙ

*Ташмухамедов С. А., Голобородько В. И., Акбаров Х. И.,
Гулямов М. М., Аэизов Ш. А., Тиллаев Р. С.*

На основании проведенных термодинамических исследований растворов привитых сополимеров диацетата целлюлозы и полистирола и их смесей отмечается ряд особенностей, присущих привитым сополимерам, содержащим сегменты различной химической природы. Установлено, что поведение привитых сополимеров в растворе определяется в основном несовместимостью основной и боковой цепей. Используя метод Тагер и уравнение Скотта по теории Флори – Хаггинса по данным сорбции рассчитаны параметры взаимодействия полимеров друг с другом и показано, что степень совместимости диацетата целлюлозы и полистирола существенным образом зависит от химической природы растворителя.

Свойства растворов привитых сополимеров имеют ряд особенностей, обусловленных спецификой их молекулярного строения, природой компонентов, составляющих их цепи, а также степенью совместимости сегментов различной химической природы. Последнее обстоятельство определяет внутримолекулярную ассоциацию сегментов одинаковой химической природы в растворах привитых сополимеров. Поэтому установление характера конформационного состояния макромолекул привитых сополимеров в растворах в зависимости от природы растворителя и температуры является весьма важным и интересным. При этом объединение в одну макромолекулу двух разнородных и отличающихся по составу компонентов, создавая развитленную структуру, изменяет взаимодействие не только вдоль, но и поперек цепи, что может существенно определять характер объемных взаимодействий макромолекул в растворе [1].

В системах полимер – полимер – растворитель роль растворителя усиливается по мере увеличения разницы во взаимодействии полимеров с растворителем [2], что еще в большей степени должно выражаться для привитых сополимеров, вследствие чего в исследованиях такого рода совершенно необходимы количественные данные по оценке совместимости этих систем.

Данная работа посвящена изучению влияния природы растворителя на некоторые термодинамические свойства привитых сополимеров диацетата целлюлозы (ДАЦ) с ПС и оценке степени совместимости ДАЦ с ПС.

О синтезе привитых сополимеров ДАЦ – ПС сообщалось ранее [3]. Диаграммы состояния растворов изучали по методу Алексеева [4]. Характеристическую вязкость растворов ДАЦ – ПС, имеющих различный композиционный состав, измеряли в вискозиметре типа Уббелоде при 25°. Молекулярные характеристики для привитых сополимеров определяли методом светорассеяния растворов на приборе ФПС-3 и рефрактометре ИРФ-23 с использованием метода Зимма [5]. Изотермы сорбции паров низкомолекулярных жидкостей снимали как при одной, так и при различных температурах на установке, описанной в [6]. При этом полимеры и их смеси использовали в виде пленок толщиной 50 мкм, приготовленных изотермическим испарением 2%-ных растворов в ТГФ, диоксане (ДО), эпихлоргидрине (ЭХГ) и ДМФ

на полиэтиленовой подложке. Эти же растворители применяли в качестве сорбатов. По данным сорбции, используя методику Тагер [7] рассчитывали параметр Δg_x , являющийся термодинамической мерой взаимодействия полимеров друг с другом.

На рис. 1 представлены кривые фазового равновесия привитых сополимеров ДАЦ – ПС в ТГФ и ДМФ. Однотипный характер имеют диаграммы в диоксане и ЭХГ, несущественно отличающиеся в количественном отношении критических концентраций и температур. Об особенностях фазового расслаивания привитых сополимеров уже сообщалось ранее [3, 8]. В данном же случае следует отметить, что в ТГФ отсутствует верхняя критическая температура растворения (НКТР), либо она наход-

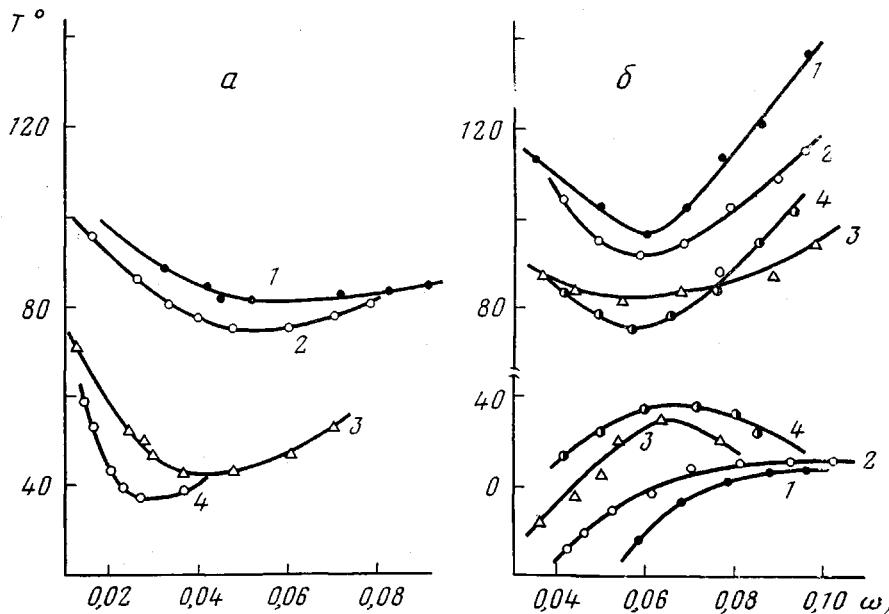


Рис. 1. Фазовые диаграммы растворов привитых сополимеров ДАЦ – ПС в ТГФ (а) и ДМФ (б). Содержание ПС 18,4 (1); 24,8 (2); 46,8 (3); 71,6% (4)

дится в области очень низких температур (опыт проводился до -30°), вследствие чего систему ДАЦ – ПС – ТГФ следует отнести к системам с нижней критической температурой растворения (НКТР), которая расположена гораздо ниже, чем НКТР для ДАЦ [3]. Как видно из рис. 1, система ДАЦ – ПС – ДМФ характеризуется обоими типами критической температуры растворения и крайне ограниченной растворимостью, и эта область соответствует температурному интервалу порядка 40° . Анализ фазовых диаграмм исследуемых систем показывает, что растворимость ДАЦ – ПС является не только функцией температуры, но и композиционного состава сополимера, что находит общее выражение во всех исследуемых растворителях. С повышением содержания привитого компонента (ПС) растворимость ДАЦ – ПС ухудшается довольно заметно. Ухудшение растворимости в ряду сополимеров является следствием несовместимости компонентов, усиливающейся по мере увеличения доли второго компонента. Выше уже отмечалось, что своеобразие поведения привитых сополимеров в растворе зависит от химической природы привитых цепей и связано с характером взаимодействия компонентов, обусловливающимся степенью их совместимости. В частности, закономерности осаждения привитых сополимеров связаны с различиями взаимодействий типа полимер – растворитель для основной и боковой цепей. Очевидно, что явление ассоциации однородных сегментов должны достаточно четко проявляться в случае несовместимых компонентов. ДМФ является хорошим растворителем для исходных гомополимеров, и их растворы не расслаиваются ни

при охлаждении, ни при нагревании. Однако растворы привитого сополимера ДАЦ – ПС характеризуются НКТР и ВКТР. Следовательно, даже в хороших растворителях имеют место предпочтительные взаимодействия химически однородных сегментов, способствующие образованию микрогелей и осаждению привитого сополимера.

Поэтому можно полагать, что в понижение НКТР, или же повышение ВКТР с увеличением содержания ПС вносит определенный вклад внутримолекулярное притяжение химически однородных компонентов. Хотя растворитель является общим для обоих компонентов, причиной этого может быть резкое различие в гибкости ДАЦ и ПС.

О влиянии длины привитых цепей на свойства растворов ДАЦ – ПС можно судить по данным измерения характеристической вязкости $[\eta]$ в пяти общих для гомополимеров растворителях. С этой целью был проведен гидролиз основных цепей привитых сополимеров различного состава и определялась молекулярная масса выделенного привитого компонента (ПС). Для сополимеров ДАЦ – ПС установлено (рис. 2) резкое повышение $[\eta]$ растворов в области больших содержаний ПС, когда M_w его значительно увеличивается (до $7,4 \cdot 10^5$), т. е. в этой области влияние разветвленности и «сегрегации» оказывается мало и общее возрастание $[\eta]$ определяется только длиной и числом боковых цепей. Измеренные методом светорассеяния значения M_w привитых сополимеров ДАЦ – ПС указывают на их возрастание. Например, M_w ДАЦ – ПС с содержанием привитого компонента 36,8% равна $1,12 \cdot 10^6$, $(\bar{R}_z^2)^{1/2} = 447 \text{ \AA}$, а с 71,6% – $1,51 \cdot 10^6$ и $(\bar{R}_z^2)^{1/2} = 708 \text{ \AA}$. Действительно, в изорефрактном для ДАЦ растворителе – пиридине – для сополимера с содержанием 71,6% ПС $(\bar{R}_z^2)^{1/2} = 640 \text{ \AA}$, т. е. вклад, вносимый боковыми цепями в общий объем макромолекулы, составляет 90%. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что, несмотря на одинаковый характер кривых, четко прослеживается влияние качества растворителя на величину изменения $[\eta]$ (рис. 2).

Наличие НКТР предполагает ухудшение термодинамического состояния между компонентами по мере увеличения температуры. Согласно рис. 3, с повышением температуры в системах ДАЦ – ПС – ТГФ и ДАЦ – ПС – ДМФ величины средней свободной энергии смешения Δg^m становятся менее отрицательными. Такой характер изменения термодинамических функций с температурой соответствует литературным данным [9]. Уменьшение абсолютных значений Δg^m в ряду привитого сополимера свидетельствует также об ухудшении термодинамической устойчивости в системе ДАЦ – ПС – растворитель, т. е. поведение привитого сополимера определяется привитым компонентом. Для растворов ДАЦ в ДМФ не обнаружены критические температуры растворения, однако экспериментальные данные показывают уменьшение отрицательных значений Δg^m с температурой и могут предсказывать о существовании НКТР для этой системы. Таким образом, критерий наличия критической температуры растворения, согласно предсказаниям термодинамики [10] о взаимосвязи между типом критических температур и знаками термодинамических функций, соблюдаются для исследуемых нами систем.

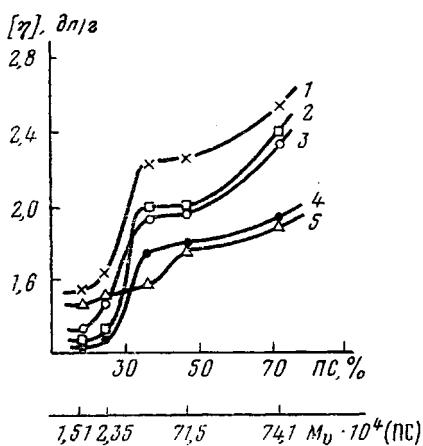


Рис. 2. Изменение характеристической вязкости $[\eta]$ привитых сополимеров ДАЦ – ПС от состава в ТГФ (1), циклогексаноне (2), ДО (3), ЭХГ (4) и ДМФ (5)

На рисунке 2 представлена зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ от содержания привитого компонента (ПС) для сополимеров ДАЦ – ПС в различных растворителях. Кривые 1, 2, 3, 4 и 5 соответствуют ТГФ, циклогексанону, ДО, ЭХГ и ДМФ соответственно. Видно, что в растворителях с высокой гибкостью (ДО, ЭХГ, ДМФ) вязкость остается практически постоянной (~1.6-1.7 dl/g) до 30% ПС, а затем резко возрастает. В растворителях с низкой гибкостью (ТГФ, циклогексанон) вязкость уже при низком содержании ПС (около 10%) начинает расти. Кривые 1 и 2 (ТГФ и циклогексанон) имеют одинаковую форму, но различаются по величине вязкости при высоком содержании ПС. Кривые 3, 4 и 5 (ДО, ЭХГ, ДМФ) имеют одинаковую форму, но различаются по величине вязкости при высоком содержании ПС.

Особенности свойств растворов привитых сополимеров во многом определяются степенью совместимости их компонентов [11], на которую существенное влияние может оказывать природа растворителя [12]. В связи с этим при интерпретации свойств привитых сополимеров возникает необходимость в количественной оценке степени взаимодействия полимеров, входящих в состав сополимера.

С этой целью для оценки термодинамической устойчивости полимерной пары ДАЦ и ПС был использован метод, описанный в [7] и основанный на сорбционных исследованиях. Уже характер расположения изо-

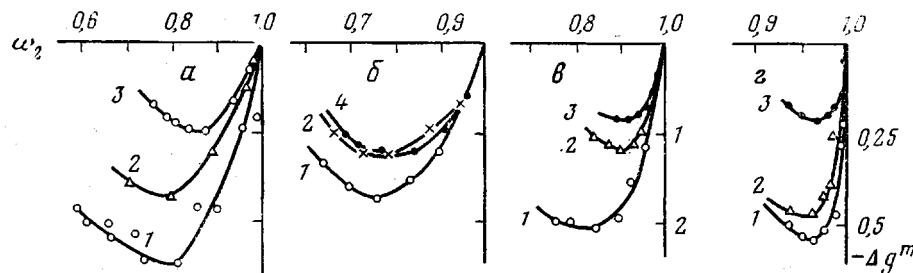


Рис. 3. Концентрационная зависимость средней свободной энергии смешения Δg^m для привитых сополимеров ДАЦ – ПС:

a, б — в ТГФ при 25 (1), 30 (2), 35 (3) и 40° (4); *в, г* — в ДМФ при 60 (1), 100 (2) и 120° (3). Содержание ПС 18,4 (*а, в*) и 46,8% (*б, г*)

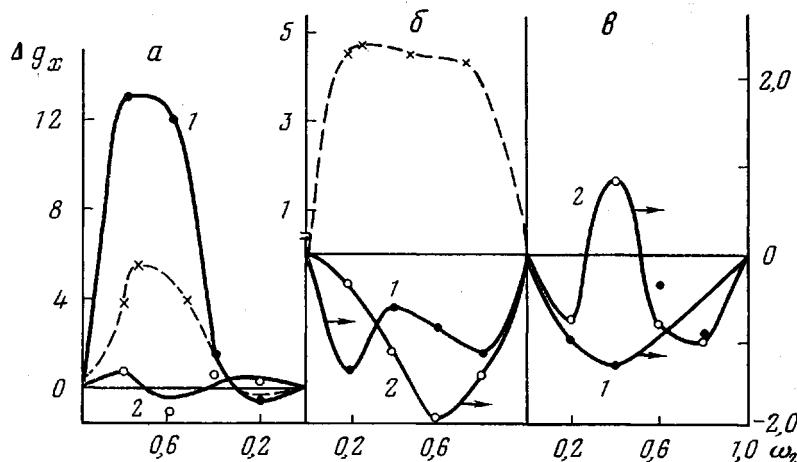


Рис. 4. Зависимость параметра Δg_x от состава механических смесей ДАЦ и ПС по данным сорбции (1) в ТГФ (*а*), ДО (*б*) и ЭХГ (*в*); 2 — пленка отформована в ДМФ; пунктиром обозначены привитые сополимеры ДАЦ – ПС соответствующих составов

терм сорбции гомополимеров и смесей относительно друг друга позволяет качественно сравнить взаимодействие полимерных компонентов между собой и с растворителем. Рассчитанные по данным сорбции средние свободные энергии смешения полимеров Δg_x в зависимости от состава полимерной смеси изображены на рис. 4, из которого видно, что смеси, полученные из растворов в ТГФ, термодинамически неустойчивы во всей области составов ($\Delta g_x > 0$). В то же время смеси ДАЦ и ПС, полученные из растворов в ДО и ЭХГ проявляют термодинамическую устойчивость ($\Delta g_x < 0$). Однако на этих кривых зависимости Δg_x от состава ω наблюдаются участки, выпуклые кверху. Это означает, что в определенной области составов система теряет устойчивость и переходит в метастабильное состояние [13]. Следует подчеркнуть, что величина Δg_x зависит не только от состава системы, но и от природы растворителя, через который

производилось смешение. В тех случаях, когда смеси полимеров формировались из ДМФ, величины Δg_s изменяются совершенно иначе, обнаруживая при этом устойчивое либо метастабильное состояние системы (рис. 4). Возможно, как полагает Кулезнев [14, 15], это обусловлено особенностями межфазного слоя, на который определенное влияние оказывает природа растворителя, из которого получены бикомпонентные системы.

На основании приведенных выше экспериментальных данных можно считать, что метод Тагер дает плодотворные результаты, однако следует учитывать, что результаты равновесной сорбции, очевидно, зависят от надмолекулярной структуры и некоторых физических свойств образцов полимеров, т. е. в конечном итоге тоже определяются природой растворителя, из которого получены эти образцы.

Нами рассчитаны также значения Δg_s по данным сорбции для привитых сополимеров ДАЦ – ПС, используемых как модели механических смесей полимеров соответствующих составов. Как показывают результаты (рис. 4, а, б), такое различие в поведении смесей полимеров и их привитых сополимеров может рассматриваться, во-первых, как доказательство акта прививки, обуславливающего во многих случаях ухудшение растворимости привитых сополимеров с ростом прививки, и, во-вторых, свидетельством влияния природы растворителя на изменение этих свойств. Для изученных систем свободная энергия смешения полимеров в привитом сополимере изменяется по-разному по сравнению со смесением химически несвязанных ДАЦ и ПС [13]. А влияние природы растворителя в этом случае проявляется настолько сильно, что сказываются даже различия в знаках Δg_s для привитых сополимеров ДАЦ – ПС и их смесей (рис. 4, б).

В этом плане представляет интерес выявить влияние молекулярной массы второго компонента (ПС) на степень его совместимости с ДАЦ. По данным рис. 5 видно, что с увеличением молекулярной массы ПС значения Δg_s резко возрастают. Для привитых сополимеров, где с увеличением содержания ПС молекулярная масса его возрастает, наблюдается аналогичная закономерность. Следовательно, в системе привитого сополимера следует ожидать ухудшения степени совместимости полимерных компонентов с увеличением молекулярной массы одного из них.

Полученные экспериментальные данные убедительно показывают, что в термодинамическое поведение растворов привитых сополимеров значительный вклад вносит внутримолекулярное взаимодействие химически разнородных компонентов. Оценка такого рода взаимодействия может быть выполнена путем применения теории Флори – Хаггинса к тройным системам, состоящим из одного растворителя и двух полимеров, с использованием экспериментальных данных сорбции паров растворителей смесями полимеров. Активность растворителя в таких системах равна [16]

$$\ln a_1 = \ln \varphi_1 + (1 - \varphi_1) + (\chi_{12}\varphi_2 + \chi_{13}\varphi_3)(1 - \varphi_1) - \chi_{23}'\varphi_2\varphi_3,$$

где индекс 1 относится к растворителю, 2 и 3 – к полимерам, χ_{23}' – параметр взаимодействия двух полимеров.

Кривые зависимости χ_{23}' от состава смесей ДАЦ и ПС приведены на рис. 6. При рассмотрении таких данных считается [17], что отталкивающим взаимодействием разнородных макромолекул соответствуют большие положительные значения χ_{23}' и, наоборот, усилинию взаимодействия – малые положительные или даже отрицательные значения χ_{23}' . Данные рис. 6 указывают, что смеси ДАЦ и ПС характеризуются различными значениями χ_{23}' , сильно зависящими как от состава смеси, так и от природы растворителя, причем природа растворителя более проявляется в характере изменения сродства к полимерным компонентам. Наилучшую термодинамическую устойчивость для этих полимеров можно предполагать в диоксановых растворах, где влияние природы растворителя выражается наименее слабо. Эти результаты хорошо согласуются с данными рис. 5,

где параметр Δg_x проявляет аналогичную закономерность. Хотя отрицательные значения параметра χ_{23}' не являются необходимым условием совместимости полимеров, наблюдаемое различие в значениях χ_{23}' достаточно убедительно свидетельствует о том, что смеси ДАЦ – ПС в диоксане более совместимы, чем в ТГФ и ЭХГ, как это следует из рис. 5 и 6.

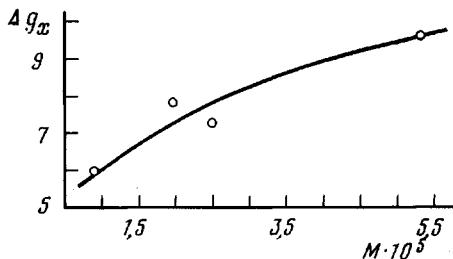


Рис. 5. Зависимость параметра Δg_x для механических смесей ДАЦ и ПС состава 0,6:0,4 (весовое) от молекулярной массы ПС в ТГФ

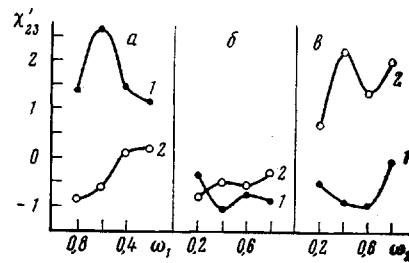


Рис. 6. Концентрационная зависимость параметра χ_{23}' от состава механических смесей ДАЦ и ПС по данным сорбции (1) в ТГФ (а), ДО (б) и ЭХГ (в); 2 - пленка отформована в ДМФ

Таким образом, совокупность полученных результатов позволяет сделать вывод о том, что основные особенности поведения механических смесей полимеров и их привитых сополимеров в растворе в значительной мере определяются природой растворителя, обуславливающего специфическое взаимодействие в многокомпонентных системах.

Ташкентский государственный университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
28 I 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Бектурев, Тройные полимерные системы в растворах, «Наука», Алма-Ата, 1975.
2. А. А. Тагер, Т. И. Шолохович, Высокомолек. соед., A18, 1175, 1976.
3. В. И. Голобородько, С. А. Ташмухамедов, Х. У. Усманов, Высокомолек. соед., B18, 666, 1976.
4. А. А. Тагер, Физикохимия полимеров, «Химия», 1978.
5. В. Е. Эскин, Рассеяние света растворами полимеров, «Наука», 1973.
6. Т. В. Гатовская, Г. М. Павлюченко, В. А. Берестнев, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 5, 960, 1963.
7. А. А. Тагер, Т. Н. Шолохович, М. В. Цилипогтина, Высокомолек. соед., A14, 1423, 1972.
8. В. И. Голобородько, С. А. Ташмухамедов, Х. У. Усманов, Докл. АН УзССР, 1975, № 12, 35.
9. W. R. Moore, R. Shuttleworth, J. Polymer Sci., A1, 733, 1963.
10. И. Пригожин, Р. Деффэй, Химическая термодинамика, «Химия», 1968.
11. Г. Баттерд, Т. Трегер, Свойства привитых и блок-сополимеров, «Химия», 1970.
12. В. Н. Кулезнев, Л. С. Крохина, Успехи химии, 42, 1278, 1973.
13. А. А. Тагер, Высокомолек. соед., A19, 1659, 1977.
14. В. Н. Кулезнев, Коллоидн. ж., 39, 407, 1977.
15. В. Н. Кулезнев, Л. С. Крохина, Ю. Г. Оганесов, Л. М. Злацен, Коллоидн. ж., 33, 98, 1971.
16. J. H. Hildebrandt, R. L. Scott, Regular Solutions, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1962.
17. T. K. Kwei, T. Nishi, R. F. Roberts, Macromolecules, 7, 667, 1974.

**INFLUENCE OF SOLVENT NATURE ON PROPERTIES OF SOLUTIONS
OF GRAFT COPOLYMERS OF CELLULOSE DIACETATE
WITH POLYSTYRENE AND THEIR MIXTURES**

*Tashmukhamedov S. A., Goloborod'ko V. I., Akbarov Kh. I.,
Gulyamov M. M., Azizov Sh. A., Tillaev R. S.*

Summary

The thermodynamics of solutions of graft copolymers of cellulose diacetate (CDA) with polystyrene and their mixtures has been studied, and some features of behaviour of graft copolymers containing segments of different chemical nature have been revealed. The determinant role of the incompatibility of main and side chains was shown. The parameters of polymers interaction are calculated on sorption data using Tager's method and Scott's equation according Flory-Huggins theory. The dependence of the degree of the compatibility of CDA and PS on the chemical nature of the solvent was shown.