

УДК 541.64:547.39

**ВЛИЯНИЕ КОМПОЗИЦИОННОЙ ОДНОРОДНОСТИ НА СВОЙСТВА
СОПОЛИМЕРОВ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ**

*Рябов С. А., Славницкая Н. Н., Смирнова Л. А.,
Шерстяных В. И., Голубев А. А., Щуров А. Ф.,
Семчиков Ю. Д.*

Изучено влияние композиционной однородности на свойства пленок, студней, растворов сополимеров метакриловой кислоты с метилметакрилатом, бутилметакрилатом и стиролом. Повышение композиционной однородности сополимеров приводит к существенному улучшению механических свойств пленок и студней, а также к значительному повышению вязкости растворов.

Полученные в последнее время отдельные данные по влиянию внутримолекулярной структуры сополимеров на их свойства позволяют считать, что регулирование композиционной однородности и чередования звеньев [1-3] является одним из наиболее перспективных путей модификации их свойств. Регулирование композиционной однородности — более общий метод модификации, поскольку может быть применен к любой системе, включающей мономеры разной активности. Однако широкое практическое применение этого метода возможно лишь после проведения систематических исследований, направленных на выявление круга сополимеров, для которых существует зависимость между композиционной однородностью и свойствами, а также механизма этого явления. Поскольку до последнего времени подобные исследования отсутствовали, нам представлялось целесообразным начать их с систем, отличающихся существенно различным уровнем межмолекулярного взаимодействия мономерных звеньев. К таким системам относятся сополимеры метакриловой кислоты (МАК) с виниловыми мономерами. Отдельные результаты сообщались ранее [3, 4], систематическое изложение материала (включая новые данные) приводится впервые.

Мономеры МАК, бутилакрилат (БА), метилметакрилат (ММА), стирол очищали по стандартным методикам.

Сополимеры БА — МАК ($m_2=0,28$ МАК) разной степени однородности получали сополимеризацией соответствующих мономерных смесей в растворителе (ацетон, 50 об.%) до 5-80% конверсии в присутствии $9,2 \cdot 10^{-1}$ моль/м³ перекиси бензоила (ПБ) в запаянных ампулах при 328 К и $[\eta]=1,5-2,2 \cdot 10^{-1}$ м²/кг (ацетон, 298 К, вискозиметр Уббелюде). Сополимеры повышенной композиционной однородности (ШКО) стирол — МАК, ММА — МАК получали сополимеризацией в присутствии $[SiCl_4]:[МАК]=0,01$ при иницировании $1,2 \cdot 10^{-1}$ моль/м³ ДАК. ММ сополимеров ММА — МАК составляет $1,7 \cdot 10^8$ (бензол, 303 К, вискозиметр Уббелюде). Композиционно-однородные и композиционно-неоднородные сополимеры ММА — МАК для студней с диоктилфталатом (ДОФ), содержащие 10-11% МАК, получали сополимеризацией соответствующих мономерных смесей до 5 и 80% конверсии (9,2 моль/м³ ПБ, 328 К, 50% ацетон; $[\eta]=0,8 \cdot 10^{-1}$ м²/кг в ацетоне при 298 К). Сополимеры очищали переосаждением и сушили в вакууме. Фракционирование композиционно-однородных и неоднородных сополимеров БА — МАК проводили методом дробного осаждения из ацетон-метанольного раствора (3:1) гептаном.

Состав сополимеров и фракций определяли титрованием ацетон-метанольных растворов 0,2 н. раствором КОН в метаноле на высокочастотном титраторе ТВ-6Л1. Разрывную прочность пленок, полученных методом полива, определяли на разрывной машине ЗМ-40 в зависимости от температуры прогрева пленок и скорости деформации; реологические характеристики растворов измеряли на ротационном вискозиметре RW; температуру стеклования измеряли методом ДТА для сополимеров БА — МАК и на приборе ВИКА для сополимеров стирол — МАК. Надмолекуляр-

Таблица 1

Результаты фракционирования композиционно-однородных ($m_2=0,26$, $[\eta]=1,58 \cdot 10^{-1}$ м³/кг, 5% конверсии) и конверсионно композиционно-неоднородных ($m_2=0,27$, $[\eta]=2,18 \cdot 10^{-1}$ м³/кг, 80% конверсии) сополимеров БА – МАК

Фракция, №	Содержание, вес. доли	m_2	$[\eta] \cdot 10^{-1}$, м ³ /кг	Фракция, №	Содержание, вес. доли	m_2	$[\eta] \cdot 10^{-1}$, м ³ /кг
Композиционно-однородный сополимер				Композиционно-неоднородный сополимер			
1	0,390	0,26	1,65	1	0,050	0,47	1,65
2	0,410	0,26	1,33	2	0,017	0,40	1,38
3	0,150	0,26	1,16	3	0,040	0,36	1,95
4	0,015	0,28	1,08	4	0,020	0,32	2,18
5	0,033	0,26	0,70	5	0,065	0,26	2,05
				6	0,360	0,22	2,45
		Ср. 0,26	Ср. 1,18	7	0,290	0,21	3,20
				8	0,005	0,17	1,67
						Ср. 0,27	Ср. 2,07

Таблица 2

Зависимость среднего состава сополимеров MMA – МАК, стирол – МАК от конверсии

Сополимер	q	$m_{\text{МАК}}$	q	$m_{\text{МАК}}$	Сополимер	q	$m_{\text{МАК}}$	q	$m_{\text{МАК}}$
	в массе		в присутствии SiCl ₄			в массе		в присутствии SiCl ₄	
Стирол – МАК	0,05	0,51	0,05	0,40	MMA – МАК	0,05	0,15	0,05	0,12
	0,13	0,49	0,13	0,39		0,22	0,14	0,22	0,12
	0,20	0,49	0,20	0,40		0,50	0,13	0,53	0,12
	0,30	0,48	0,30	0,40		0,69	0,13	0,70	0,12
	0,50	0,46	0,50	0,39		1,00	0,11	0,90	0,12
	0,80	0,42	0,80	0,40		–	–	1,00	0,12
	0,98	0,40	0,98	0,40					

ную структуру исследовали методом дифракции рентгеновых лучей под малыми углами на установке КРМ-1.

Композиционную однородность сополимеров БА – МАК контролировали фракционированием. Из табл. 1 следует, что конверсионно композиционно-неоднородный сополимер был разделен на фракции, существенно отличающиеся по составу (от 17,1 до 46,6 мол.% МАК).

Применение той же системы растворитель – осадитель к композиционно-неоднородным сополимерам позволило выделить лишь пять фракций, практически не отличающихся по составу. Таким образом, сополимер БА – МАК ограниченной конверсии можно считать композиционно-однородным.

Критерием отсутствия конверсионно композиционно-неоднородных сополимеров, полученных в присутствии SiCl₄ является независимость его среднего состава от конверсии (табл. 2). Однако поскольку в данном случае не исключено проявление обнаруженной нами ранее зависимости состава от ММ [4], что может привести к определенному разбросу в составе макромолекул, указанные сополимеры, как и сополимеры MMA – МАК ограниченной конверсии, рассматриваются нами, как образцы с ПКО.

Полимерные тела (пленки). На рис. 1 приведены зависимости разрывной прочности сополимеров БА – МАК от состава. Экстремальный вид зависимости объясняется сосуществованием меж- и внутримолекулярных Н-связей в гомо- и сополимерах, содержащих карбоксильные группы [5]. Данные рис. 1 свидетельствуют о существенно большей прочности композиционно-однородных сополимеров по сравнению с композиционно-неоднородными сополимерами. Наибольший эффект (почти на порядок) наблюдается для сополимеров, содержащих ~29 мол.% МАК, в связи с чем они исследованы более детально. Из рис. 2 следует, что разрывная прочность сополимеров одинакового среднего состава закономерно уменьшается с увеличением конверсии или композиционной неоднородности и что этот эффект не связан с существенной разницей в T_c сополимеров разной кон-

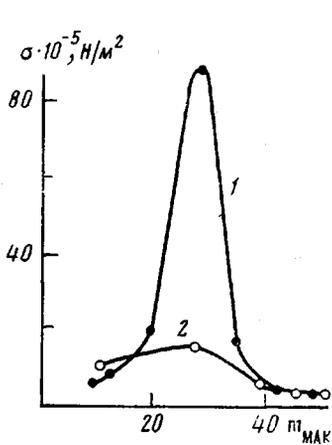


Рис. 1

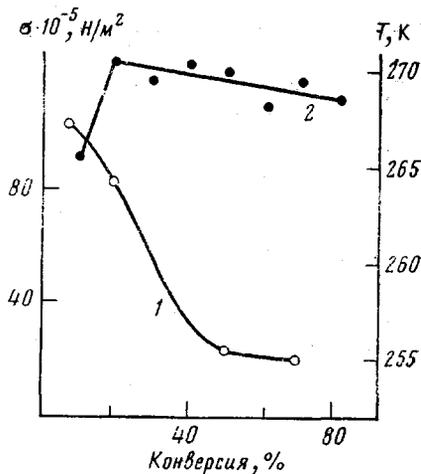


Рис. 2

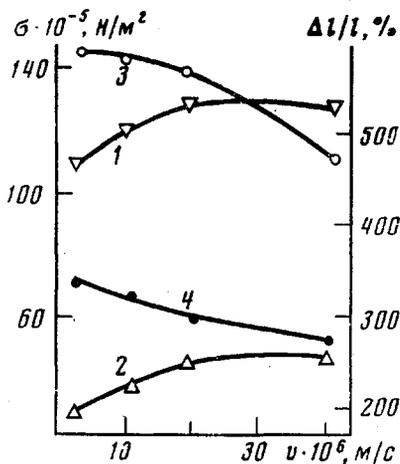


Рис. 3

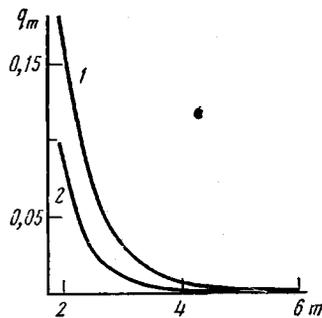


Рис. 4

Рис. 1. Зависимость разрушающего напряжения от содержания МАК в композиционно-однородном (1) и композиционно-неоднородном сополимере БА – МАК (2)

Рис. 2. Зависимость разрушающего напряжения (1) и T_g (2) от конверсии ($m_{МАК}=0,29$)

Рис. 3. Зависимость разрушающего напряжения (1, 2) и относительной деформации (3, 4), от скорости деформации композиционно-однородных (1, 3) и неоднородных сополимеров (2, 4) ($m_{МАК}=0,28$)

Рис. 4. Вероятности образования последовательности из m N-связей композиционно-однородного (0,29 МАК) (1) и композиционно-неоднородного (0,29±0,14 МАК) (2) сополимера БА – МАК. $r_1=0,3$, $r_2=2,6$

версии. Данные рис. 3 позволяют заключить, что во всем исследованном интервале скоростей деформации композиционно-однородные сополимеры являются не только более прочными, но и более эластичными (высокое относительное удлинение). Это обстоятельство принципиально, поскольку большинство известных химических методов модификации полимеров (сшивание, сополимеризация) приводит к увеличению прочности за счет потери эластичности и наоборот. Именно одновременное увеличение разрушающего напряжения и относительного удлинения при разрыве в описываемом композиционно-однородном и некоторых чередующихся сополимерах [1] позволяет говорить о присущем им качественно новому комплексе свойств.

Нами проверено также влияние природы межмолекулярной Н-связи на эффект зависимости свойств от композиционной однородности сополимеров. Природа межмолекулярной связи в сополимерах БА — МАК изменялась двояким образом: прогреванием при 383 К в течение 8 ч и нейтрализацией 50% карбоксильных групп. В первом случае образовывались межмолекулярные связи $\begin{array}{c} -\text{C}-\text{O}-\text{C}- \\ \parallel \quad \quad \parallel \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \end{array}$ (наряду с внутри-

молекулярными), во втором — солеподобные связи $-\text{COO}-\text{Na}^+\text{COO}-$, $-\text{COO}-\frac{1}{2}\text{H}^+\text{COO}-\frac{1}{2}$. Как следует из табл. 3, и в этих случаях разрывная прочность композиционно-однородных сополимеров существенно выше, чем статистического.

Полученные результаты указывают, в частности, на перспективность метода регулирования композиционной однородности для повышения физико-механических характеристик иономеров.

Таблица 3

Значения разрывной прочности сополимеров БА — МАК, подвергнутых тепловой обработке при 383 К в течение 8 ч, и 50%-ной ионизации

Тип сополимера	$\sigma \cdot 10^{-5}$, Н/м ²	
	нагревание	ионизация
Композиционно-однородный	150	150
Композиционно-неоднородный	30	40

Таким образом, композиционно-однородные сополимеры БА — МАК или продукты их полимер-аналогичных превращений обладают большей прочностью по сравнению с композиционно-неоднородными сополимерами. Мы полагаем, что это объясняется большей энергией когезии цепей в первом случае вследствие образования большего числа межмолекулярных связей.

Это положение может быть обосновано теоретически. Рассмотрим вероятность образования последовательности межмолекулярных связей (без пропуска функциональных групп) между полярными звеньями расположенных рядом участков цепей сополимера. Очевидно, что такая последовательность может возникнуть лишь в том случае, когда рисунок внутримолекулярного распределения звеньев обоих участков совпадает. Так, при фиксированной первой связи вторая может возникнуть при одинаковых длинах последовательностей из n звеньев m_1 , разделяющих полярные звенья m_2 . Если вероятность или доля последовательности данного типа в одной макромолекуле композиционно-однородного сополимера Q_{n1} , то вероятность совпадения длин последовательностей у расположенных рядом макромолекул Q_{n1}^2 . С учетом последовательностей всех длин (с n от 1 до ∞) приходим к выражению для вероятности образования двух водородных связей q_2

$$q_2 = Q_1^2 + Q_2^2 + Q_3^2 \dots + Q_n^2 \dots \quad (1)$$

Поскольку $Q_n = P_{11}^{n-1} \cdot P_{12}$, то

$$q_2 = P_{12} (1 + P_{11}^2 + P_{11}^4 + P_{11}^6 + \dots) \quad (2)$$

При $P < 1$

$$q_2 = P_{12} \sum_1^{\infty} P_{11}^{2(n-1)} = \frac{P_{12}^2}{1 - P_{11}^2} \quad (3)$$

Повторяя те же рассуждения, получаем, что вероятность образования последовательности из трех межмолекулярных связей $q_3 = q_2^2$, из четы-

рех — $q_4 = q_2^3$, из m связей

$$q_m = q_2^{m-1} = \left(\frac{P_{12}^2}{1 - P_{11}^2} \right)^{m-1}, \quad (4)$$

где $P_{11} = \frac{r_1[M_1]}{r_1[M_1] + [M_2]}$, $P_{12} = 1 - P_{11}$

Рассмотрим макромолекулы композиционно-неоднородного сополимера, отличающиеся по составу. Аналогичный вышеописанному подход приводит к выражению, по форме близкому предыдущему

$$q_m = \left(\frac{P_{12}' \cdot P_{12}''}{1 - P_{11}' \cdot P_{11}''} \right)^{m-1}, \quad (5)$$

где индексы «'» и «''» относятся к разным макромолекулам. Поскольку сравниваются композиционно-однородные и неоднородные сополимеры одного состава, который обозначим через m_2^0 , то состав фракций композиционно-неоднородных сополимеров можно выразить через $m_2^0 + \Delta m_2$ и $m_2^0 - \Delta m_2$, аналогично $P_{11}' = P_{11}^0 + \Delta P_{11}$, $P_{11}'' = P_{11}^0 - \Delta P_{11}$, $P_{12}' = P_{12}^0 + \Delta P_{12}$, $P_{12}'' = P_{12}^0 - \Delta P_{12}$. Точному анализу поддается случай, отвечающий симметричному отклонению состава макромолекул от среднего (в целом по сополимерам усредненные отклонения всегда симметричны). При этом условии выражение (5) переходит в следующее:

$$q_m = \frac{(P_{12}^0)^2 - \Delta P_{12}^2}{1 - (P_{11}^0)^2 + \Delta P_{11}^2} \quad (6)$$

Из этого выражения однозначно следует, что при отклонении состава макромолекул от среднего (ΔP_{12} , $\Delta P_{11} \neq 0$) вероятность образования межмолекулярных связей и, следовательно, плотность энергии когезии цепей должны уменьшаться.

На рис. 4 приведены вероятности образования последовательностей Н-связей композиционно-однородных и фракций неоднородных сополимеров БА — МАК с $m_2^0 = 0,29$ МАК. Из этого рисунка можно заключить, что в композиционно-однородном сополимере образуются последовательности из 2–4 Н-связей, в композиционно-неоднородном сополимере последовательности короче, и вероятность их образования в несколько раз меньше.

Мы полагаем, что образование последовательностей Н-связей имеет большое значение для формирования надмолекулярной структуры композиционно-однородных сополимеров. При условии несинхронного разрыва Н-связей последовательности можно предположить, что они фиксируют относительно распрямленные «двухтяжевые» участки макромолекул, а совокупность последовательностей — пучок участков макромолекул. Но эти области распрямленных участков должны иметь разную плотность по сравнению с областями неупорядоченных участков цепей, что должно приводить к микрогетерогенной надмолекулярной структуре композиционно-однородного сополимера, которая может быть зафиксирована методом малоугловой рентгенографии. Действительно, малоугловые рентгенограммы композиционно-однородных сополимеров, содержащих $0,29 \pm 0,04$ МАК, имеют четкие рефлексы, интенсивность которых возрастает при ориентировании образцов. С увеличением степени неоднородности интенсивность рефлексов падает. На рентгенограмме неориентированного и ориентированного композиционно-неоднородных образцов рефлексы отсутствуют.

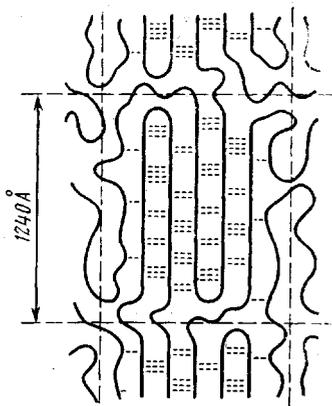


Рис. 5. Модель ориентированного композиционно-однородного сополимера БА — МАК

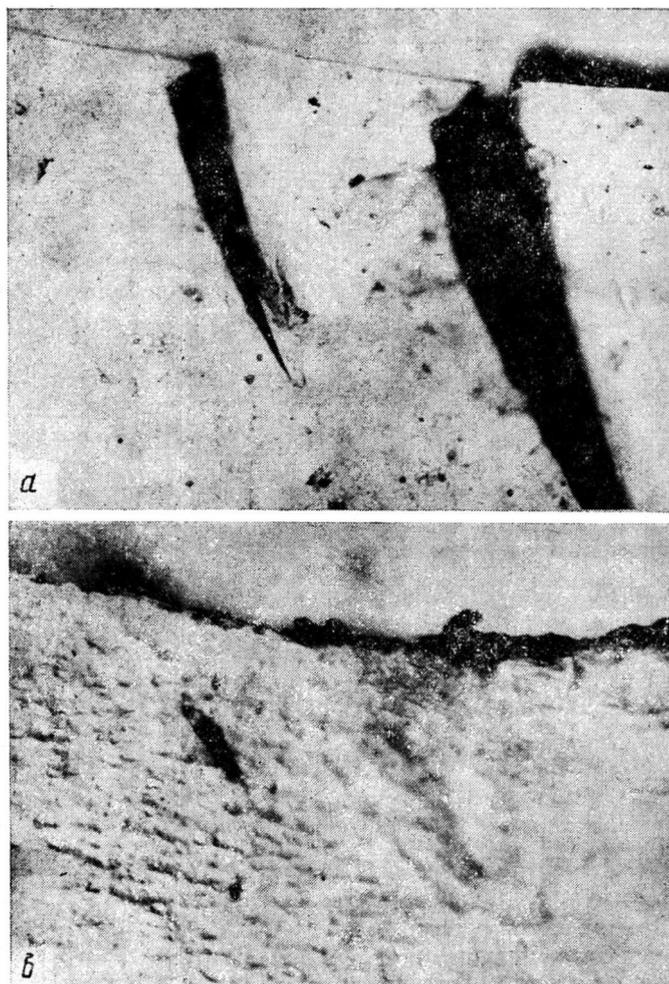


Рис. 6. Фотографии линий разрыва композиционно-однородного (а) и композиционно-неоднородного (б) сополимеров БА — МАК ($m_{\text{МАК}}=0,28$) ($\times 346$)

Параметры надмолекулярной структуры, определенные методом малоугловой рентгенографии, приведены ниже (в скобках указаны значения для неориентированного образца).

Конверсия, %	7	20
Размер периода, Å	1240(1160)	530(500)

Из этих данных следует, что длина упорядоченной области плюс неупорядоченной прослойки, равная длине большого периода, составляет 1240 Å. Это существенно меньше контурной длины цепи и означает, что упорядоченные области могут быть соединены проходными цепями. Последовательность упорядоченных и неупорядоченных областей образует фибриллу, ориентированную вдоль направления вытяжки. Связь между фибриллами в поперечном направлении слаба, поскольку большая часть карбоксильных групп на ее периферии участвует в образовании Н-связей с макромолекулами, расположенными внутри упорядоченных областей. В целом надмолекулярная структура ориентированного композиционно-однородного сополимера (рис. 5) чрезвычайно напоминает модель Петерлина ориентированного кристаллического полимера [6] и находится в хорошем соответствии с данными по механической прочности композиционно-однородного сополимера и особенно с характеристиками линии разрыва.

При растяжении образцов композиционно-однородного сополимера развитие магистральной трещины тормозится при достижении упорядоченных участков, где нагрузка воспринимается ансамблем выпрямленных цепей, вследствие чего разрывная прочность композиционно-однородного сополимера повышается. В процессе растяжения происходит смещение (скольжение) фибрилл относительно друг друга, в результате неупорядоченные области совмещаются на линии, по которой проходит разрыв. Необходимость совмещения неупорядоченных областей объясняет высокие значения относительных удлинений образцов при растяжении. Меньшая прочность неупорядоченных областей объясняется тем, что нагрузка в них в основном воспринимается проходными цепями. Концентрация напряжений в вершине магистральной трещины приводит к распространению микротрещины в слабые зоны, какими являются продольные граничные области между фибриллами, и возникновению совокупности продольных трещин, видимых невооруженным глазом, направленных вдоль оси растяжения (рис. 6). Процесс расщепления образцов в продольном направлении хорошо известен и для ориентированных кристаллических полимеров, что является еще одним доказательством аналогии их структуры рассматриваемой.

Таблица 4

Физико-механические свойства сополимеров ММА – МАК

Тип сополимера	$m_{\text{МАК}}$	$\sigma \cdot 10^{-5}, \text{Н/м}^2$	$\frac{\Delta l}{l} \cdot 100\%$	T_c, K
Композиционно-неоднородный	0,15	960	2,9	411
ПКО	0,15	1005	3,9	420
Композиционно-неоднородный	0,35	780	3,2	416
ПКО	0,35	980	3,2	438

Характерной особенностью рассмотренной системы помимо отличия в интенсивности межмолекулярного взаимодействия звеньев является то, что гомополимеры соответствующих мономеров существенно отличаются по свойствам. Влияние этого фактора может быть выявлено при сопоставлении с системой ММА – МАК, в которой каждый из сомономеров образует типичное стекло с высокой T_c . Из табл. 4 следует, что в этом случае разрывная прочность ПКО и композиционно-неоднородных сополимеров практически не отличается, однако у образцов ПКО заметно выше T_c и разрывное удлинение. Существенно то и другое. Первое означает повышение теплостойкости стекла, второе – ударной прочности. Представляется важным то обстоятельство, что в данном случае применен весьма технологический способ улучшения композиционной однородности сополимера – добавка каталитических количеств комплексообразователя (SiCl_4), сравнивающего активности мономеров при синтезе.

Свойства студней. Влияние композиционной однородности на свойства студней изучали на системе ММА – МАК – ДОФ. Как следует из рис. 7, разрывная прочность пластифицированного композиционно-неоднородного сополимера уменьшается с увеличением содержания пластификатора, разрывное удлинение изменяется незначительно. Твердообразные свойства композиционно-неоднородных сополимеров исчезают при содержании ДОФ ~60 об.%. В случае сополимеров ПКО разрывное напряжение уменьшается с увеличением содержания ДОФ в значительно меньшей степени. Это приводит к тому, что студни, содержащие 60–70 об.%. ДОФ, обладают вполне удовлетворительной механической прочностью, причем экстраполяция этой зависимости позволяет предположить наличие твердообразных систем и с большим содержанием ДОФ. Из рис. 7 также следует, что сополимеры ПКО, содержащие значительное количество ДОФ, обладают существенно большей эластичностью по сравнению с компози-

ционно-неоднородными сополимерами. В целом указанные данные свидетельствуют о перспективности использования композиционно-однородных сополимеров для получения студней с высокими физико-механическими свойствами при минимальном содержании полимерного компонента.

Реологические свойства растворов. На рис. 8 приведены зависимости вязкости от напряжения сдвига растворов композиционно-однородных и ПКО сополимеров ММА — МАК, стирол — МАК различной концентрации. Во всех случаях растворы сополимеров ПКО имели большую вязкость по сравнению с растворами композиционно-неоднородных сополимеров. Эта разница наиболее существенна для наибольшей ньютоновской вязкости и уменьшается с возрастанием напряжения сдвига. Последнее обстоятельство указывает на то, что большая вязкость растворов сополимеров ПКО обусловлена большей интенсивностью в них межмакромолекулярного взаимодействия по сравнению с растворами композиционно-неоднородных сополимеров. Ранее нами было показано, что вязкость растворов композиционно-однородных сополимеров БА — МАК также значительно (примерно на порядок) превышает вязкость композиционно-неоднородных сополимеров [7]. Из рассмотренных данных можно сделать вывод, что композиционно-однородные и ПКО сополимеры, содержащие полярные звенья, весьма перспективны для использования в качестве полимерных загустителей.

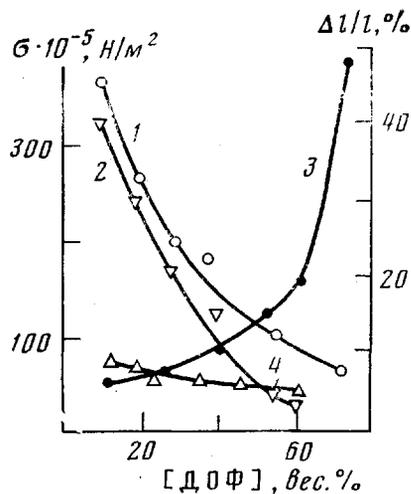


Рис. 7

Рис. 7. Зависимость разрушающего напряжения (1, 2) и относительного удлинения (3, 4) сополимеров ММА — МАК от содержания ДОФ: 1, 3 — ПКО, 2, 4 — композиционно-неоднородный сополимер ($m_{\text{МАК}}=0,11$)

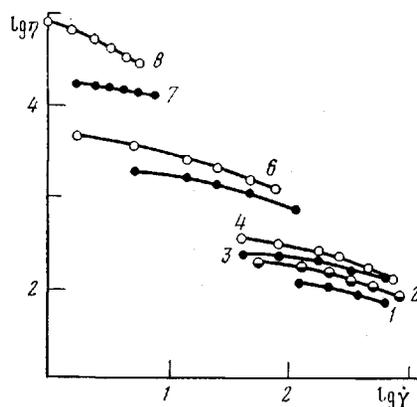


Рис. 8

Рис. 8. Зависимость вязкости от скорости сдвига для растворов композиционно-неоднородных (1, 3, 5, 7) и однородных (2, 4, 6, 8) сополимеров ММА — МАК (1, 2, 5, 6) и стирол — МАК (3, 4, 7, 8) концентрации 5 (1-4), 10 (5, 6) и 15 вес.% (7, 8)

Таким образом, из всего рассмотренного материала следует, что повышение композиционной однородности в сополимерах, содержащих звенья полярного мономера, приводит к существенному изменению, в некоторых случаях качественному, свойств полимерных тел, студней, растворов. Общей причиной изменения их свойств является повышение интенсивности межмолекулярного взаимодействия.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Furukawa Y. J.* Polymer Sci. Polymer Simp., 1975, № 51, p. 105.
2. *Тихонова З. А., Семчиков Ю. Д.* Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 4, с. 315.
3. *Рябов С. А., Славницкая Н. Н., Зверева Е. В., Шуров А. Ф., Семчиков Ю. Д.* Докл. АН СССР, 1980, т. 253, № 1, с. 118.
4. *Смирнова Л. А., Семчиков Ю. Д., Славницкая Н. Н., Князева Т. Е., Модева Ш. И., Булгакова С. А.* Докл. АН СССР, 1982, т. 263, № 5, с. 1170.
5. *Рябов А. В., Емельянов Д. Н., Погорелко В. З., Семчиков Ю. Д., Семенов З. И.* Тр. по химии и хим. технологии. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1967, вып. 1, с. 139.
6. *Peterlin A. J.* Macromolec. Sci. B, 1973, v. 7, № 4, p. 705.
7. *Славницкая Н. Н., Рябов С. А., Семчиков Ю. Д.* В кн.: Материалы XI Всес. симп. по реологии. Суздаль, 1981, вып. 11, с. 185.

Научно-исследовательский институт химии
при Горьковском государственном
университете им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
27.VII.1982

INFLUENCE OF COMPOSITIONAL HOMOGENEITY ON PROPERTIES OF COPOLYMERS OF METHACRYLIC ACID

*Ryabov S. A., Slavitskaya N. N., Smirnova L. A.,
Sherstyanykh V. I., Golubev A. A., Čurov A. F.,
Semchikov Yu. D.*

Summary

The influence of compositional homogeneity on properties of films, gels and solutions of copolymers of methacrylic acid with methyl methacrylate, butyl methacrylate and styrene has been studied. An increase of compositional homogeneity of copolymers was shown to result in essential improving of mechanical properties of films and gels and in significant enhancing of viscosity of solutions.