

УДК 541.64:539.2:547.458.82

**ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ  
ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ТРИАЦЕТАТ  
ЦЕЛЛЮЛОЗЫ – ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ И СТЕПЕНИ  
СОВМЕСТИМОСТИ КОМПОНЕНТОВ НА СВОЙСТВА  
ИХ РАСТВОРОВ**

***[Ташмухамедов С. А., Акбаров Х. И., Перемкулова Х. Т.,  
Бурханова Н. Д., Оленин А. В., Зубов В. П.,  
Никонович Г. В., Тиллаев Р. С.]***

Методом светорассеяния определены ММ, среднеквадратичные радиусы инерции и второй вириальный коэффициент привитых сополимеров триацетата целлюлозы и ПММА. Изучено влияние числа и ММ привитых цепей, степени совместимости компонентов на конформацию макромолекул, гидродинамические и термодинамические свойства и микроструктура сополимеров.

В литературе мало работ по систематическому исследованию влияния ММ, числа привитых ветвей и степени совместимости компонентов на свойства растворов привитых сополимеров [1, 2]. Так как комплекс свойств сополимеров в значительной степени определяется именно этими параметрами, выявление взаимосвязи молекулярной структуры сополимеров со свойствами их растворов представляет принципиальный интерес.

Для определения термодинамической устойчивости многокомпонентных систем в последнее время широко используют метод Тагер [3]. В работах [4, 5] впервые была показана возможность применения этого метода для оценки термодинамической устойчивости блоков в блок-сополимерах и было установлено, что наличие химических связей между блоками приводит к ухудшению их совместимости. Представляет интерес использование метода Тагер для сравнительного изучения термодинамической устойчивости в смесях полимеров и компонентов сополимеров и выявление влияния ММ и числа привитых ветвей на их совместимость.

Цель данной работы – изучение влияния молекулярной структуры и степени совместимости компонентов на термодинамические, гидродинамические, оптические и структурные свойства растворов сополимеров триацетата целлюлозы (ТАЦ) и ПММА.

Синтез сополимеров ТАЦ – ПММА проводили методом безобрывной радикальной полимеризации в присутствии комплексообразователя – о-фосфорной кислоты [6]. Светорассеяние растворов полимеров в хлороформе и ДМФ определяли на приборе ФПС-3 в интервале углов 30–150° при 25° и длине волн  $\lambda = 5461 \text{ \AA}$  в вертикально поляризованном свете. Растворы очищали на центрифуге ЦВР-1 при 20 000 об/мин в течение 2 ч. Прибор калибровали по рассеянию криоскопического бензола. Интенсивность рассеяния бензола в вертикально поляризованном свете при 25° и  $\lambda = 5461 \text{ \AA}$   $R_{0,90} = 22,8 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$  [7]. Обработку результатов измерений проводили методом двойной экстраполяции Зимма [7], а в тех случаях, когда наблюдалась искривленные диаграммы Зимма, использовали методы Ланге [8, 9] и Гинье [10]. Определяли  $M_w$ , среднеквадратичные радиусы инерции ( $R_z^2$ ) $^{1/2}$  и значения вторых вириальных коэффициентов  $A_2$  в хлороформе и ДМФА. Характеристическую вязкость растворов ТАЦ – ПММА измеряли в вискозиметре Уббелоде при 25°. Сорбционные исследования проводили на высоковакуумной установке с ртутными затворами и кварцевыми весами Мак-Бена при  $10^{-4}$ – $10^{-5}$  мм рт. ст. и 25°. Обработку результатов проводили по методу Тагер [3] и по теории Флори – Хаггинса [11]. Электронно-микроскопические исследования растворов и пленок проводили методами теплового прикрепления [12] и двухступенчатых (Pt/C) реплик с поверхности пленок. Препары затем просматривали на электронных микроскопах «Tesla-242E» и УЭМВ-100К.

Молекулярные характеристики привитых сополимеров ТАЦ — ПММА в хлороформе

Образец, №	[ПММА], %	$\alpha$ , расчет по работам		N	$\bar{M}_v \cdot 10^{-4}$ привитой ветви	[ $\eta$ ], дж/г	$\bar{M}_w \cdot 10^{-4}$	$A_2 \cdot 10^{-4}$ , см <sup>3</sup> ·моль	$(\bar{R}_z^2)^{1/2}$ , Å
		[13]	[14]						
1	10,6	3385	2880	1,1	1,95	1,50	2,10	1,50	1060
2	27,6	493	514	2,0	2,70	2,20	5,53	1,86	1275
3	33,3	50	100	4,8	0,03	4,00	0,20	3,20	530
4	44,3	458	288	2,1	3,30	2,40	7,45	1,70	1240
5	63,0	300	295	1,7	0,30	2,40	0,58	1,80	300
6	70,3	250	270	1,7	0,33	2,20	0,63	1,90	310
7	71,6	240	280	1,5	0,29	2,60	0,46	1,85	360
8	79,6	213	120	3,2	2,70	3,60	8,76	2,65	1450
ТАЦ	-	-	-	-	-	1,16	0,07	-	184

Молекулярные характеристики синтезированных сополимеров приведены в таблице. ММ привитых ветвей  $\bar{M}_v$  определяли вискозиметрически, для некоторых образцов был применен метод светорассеяния после кислотного гидролиза основы. Число элементарных звеньев ТАЦ, приходящихся на одну макромолекулу ПММА  $\alpha$ , рассчитывали по уравнению Шурда [13] и Сакурады [14]. Число привитых ветвей ПММА  $N$  определяли исходя из ММ сополимера, привитой ветви и основы.

Инкременты показателей преломления исходных ТАЦ и ПММА в различных растворителях, определенные на дифференциальном рефрактометре ИРФ-23, оказались близкими, и это обстоятельство не позволило определить композиционную неоднородность сополимеров.

Из таблицы видно, что число привитых ветвей ПММА в зависимости от условий синтеза меняется в пределах от 1 до 5 (в большинстве сополимеров  $N=2$ ), а ММ ветвей изменяется очень резко: от  $3,0 \cdot 10^4$  до  $3,3 \cdot 10^6$ . С увеличением числа привитых ветвей возрастают среднеквадратичные радиусы инерции  $(\bar{R}_z^2)^{1/2}$  (для сопоставимых ММ привитых ветвей) и значения вторых вироильных коэффициентов  $A_2$ . Резкое возрастание ММ привитых ветвей увеличивает значения  $(\bar{R}_z^2)^{1/2}$ , тогда как характеристическая вязкость [ $\eta$ ] изменяется мало. Значения [ $\eta$ ] сополимеров очень чувствительны к изменению числа привитых ветвей, с увеличением которых [ $\eta$ ] резко возрастает.

Вискозиметрическим методом изучали влияние привитых ветвей и термодинамического качества растворителя на [ $\eta$ ] и константу Хаггинса  $K'$  сополимера. На рис. 1 приведена зависимость приведенной вязкости от концентрации сополимеров разного композиционного состава в хлороформе. Закономерно увеличение наклона концентрационной зависимости  $\eta_{уд}/c$  с увеличением содержания ПММА в сополимере во всех используемых растворителях, что указывает на изменение константы Хаггинса. На рис. 2 приведены зависимости  $K'$  и [ $\eta$ ] сополимеров и смесей ТАЦ и ПММА от весовой доли  $w_2$  ПММА, в которых отчетливо проявляется различный характер изменения  $K'$  и [ $\eta$ ] для сополимеров и смесей. Значения  $K'$  и [ $\eta$ ] сополимеров с увеличением ММ привитых ветвей проходят через минимум (рис. 3), что указывает на первоначальное улучшение взаимодействия сополимера с растворителем, а при дальнейшем увеличении ММ привитых ветвей  $K'$  и [ $\eta$ ] резко возрастают. Следует отметить однотипный характер изменения [ $\eta$ ],  $K'$ ,  $(\bar{R}_z^2)^{1/2}$  и  $A_2$  растворов сополимеров с увеличением ММ привитых ветвей.

Смеси полимеров во всей области составов имеют положительные значения средней свободной энергии смешения  $\Delta g_x$  (рис. 4), и степень их несовместности тем больше, чем выше молекулярная масса ПММА. Для сополимеров же в зависимости от ММ и числа привитых ветвей наблюдаются как положительные, так и отрицательные значения  $\Delta g_x$ . Для сополимеров с относительно малыми ММ боковых цепей  $\Delta g_x > 0$  и степень несовместности значительно больше, чем у смесей полимеров (рис. 4). С резким увеличением ММ боковых цепей  $\Delta g_x$  принимают малые отрицательные значения (рис. 4), при этом на кривой зависимости  $\Delta g_x = f(w_2)$  имеется выпуклый кверху участок, что указывает на микрорасслаивание системы. Это подтверждается электронно-микроскопическими исследованиями, свидетельст-

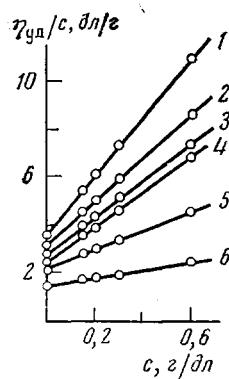


Рис. 1

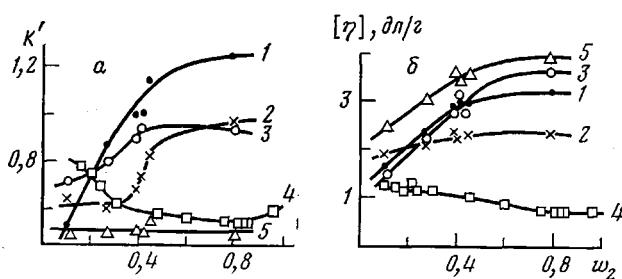


Рис. 2

Рис. 1. Концентрационные зависимости приведенной вязкости для образцов сополимеров ТАЦ – ПММА, содержащих 79,6 (1), 40,8 (2), 39,7 (3), 44,3 (4), 27,6 (5) и 10,6% ПММА (6)

Рис. 2. Зависимости константы Хаггинаса (а) и характеристической вязкости (б) привитых сополимеров ТАЦ – ПММА от весовой доли ПММА в метиленхлориде (1), ДМФА (2), хлороформе (3), муравьиной кислоте (5) и смесей ТАЦ + ПММА в хлороформе (4)

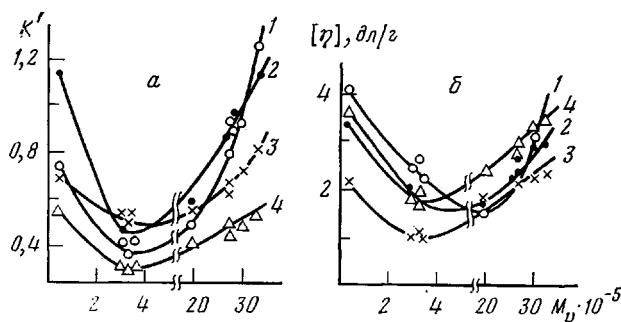


Рис. 3. Зависимости константы Хаггинаса (а) и характеристической вязкости (б) привитых сополимеров ТАЦ – ПММА от молекулярной массы ПММА в хлороформе (1), метиленхлориде (2), ДМФА (3) и муравьиной кислоте (4)

вующими о том, что изученные сополимеры имеют гетерогенную структуру. Такое поведение сополимеров объясняется «сегрегированной» конформацией их макромолекул в случае относительно малых ММ привитых ветвей и полным подавлением эффекта «сегрегации» с резким увеличением ММ привитых ветвей. Здесь нужно отметить, что значения  $(R_z^2)^{1/2}$  и  $[\eta]$  выше для образца 3 (таблица) с относительно малой ММ привитых ветвей по сравнению с сополимерами, имеющими более высокие ММ привитых ветвей (образцы 5–7).

В настоящее время интенсивно исследуют явления сегрегации в блок-сополимерах [15–19], и особое место в изучении блок-сополимеров занимает сегрегационный фактор  $\chi_{AB}$ , определяющий как образование, так и стабильность суперкристаллов [20]. В отличие от блок-сополимеров привитые сополимеры не склонны к образованию суперкристаллов из-за разветвленной структуры и стерических затруднений.

Определяемые по методу Тагер [3] значения средних свободных энергий смешения полимеров непосредственно связаны с величинами параметра  $\chi_{AB}'$ , вычисляемыми по уравнениям Скотта [21], Паттерсона [22] и Краузе [23] с использованием теорий Флори – Хаггинаса [11] и Флори – Скотта [24]. В соответствии с теорией взаиморастворимости Флори – Скотта, изученная пара не должна иметь сродства друг к другу, так как  $(\chi_{AB})_{kp} \ll \chi_{AB}$ . Значение критерия Гильдебранда  $(\delta_1 - \delta_2)^2$  для ТАЦ и ПММА велико, что указывает на отсутствие взаиморастворимости для данной

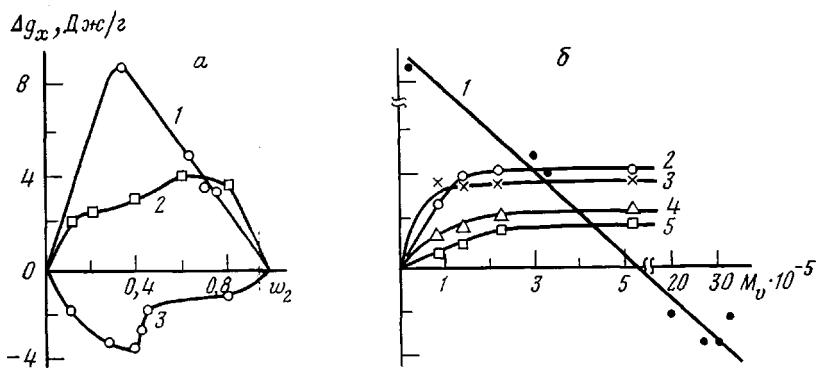


Рис. 4. Зависимости средней свободной энергии смешения компонентов привитого сополимера ТАЦ – ПММА (1, 3) и смесей ТАЦ и ПММА (2) от весовой доли ПММА (а) и молекулярной массы ПММА (б) в привитых сополимерах (1) и смесях, содержащих 0,6 (2); 0,8 (3); 0,2 (4) и 0,1% ПММА (5) в метиленхлориде

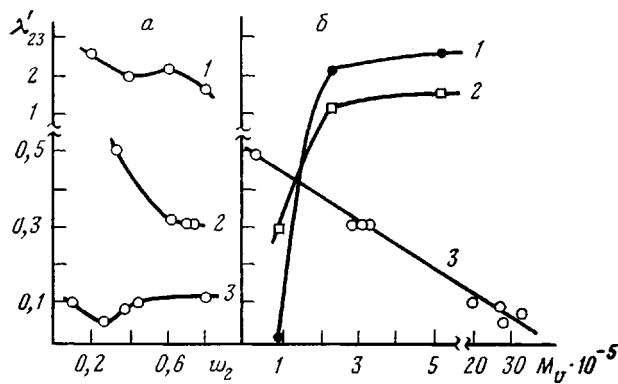


Рис. 5. Зависимости параметра Флори – Хаггинса от весовой доли ПММА (а) в привитых сополимерах (1, 2) и смесях (3) и от молекулярной массы ПММА (б) в смесях, содержащих 0,2 (1), 0,6% ПММА (2), и привитых сополимерах (3)

пары полимеров. Однако все эти расчеты с использованием параметра растворимости могут служить лишь для качественной характеристики средства полимеров, но не для однозначного суждения об их совместимости.

Если определить параметры Флори – Хаггинса  $\chi_{12}$  и  $\chi_{13}$  для гомополимеров из уравнения Флори:  $\ln p_i/p_i^0 = \ln(1-\varphi_2) + \varphi_2 + \chi_{12}\varphi_2^2$ , то подстановка их в уравнение Скотта для сорбционных данных позволяет вычислить параметр взаимодействия между полимерами в смесях  $\chi_{23}'$ :  $\ln a_1 = \ln \varphi_1 + (1-\varphi_1) + (\chi_{12}\varphi_2 + \chi_{13}\varphi_3)(1-\varphi_1) - \chi_{23}\varphi_2\varphi_3$ , где  $a_1$  – активность растворителя в трехкомпонентной системе полимер – полимер – растворитель;  $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$  – объемные доли растворителя и обоих полимеров в этой системе;  $\chi_{12}, \chi_{13}$  – параметры взаимодействия каждого полимера с растворителем в бинарной системе полимер – растворитель.

При рассмотрении таких данных считается [25, 26], что отталкиванию разнородных макромолекул способствуют большие положительные значения  $\chi_{23}'$  и, наоборот, усилинию взаимодействия – малые положительные или даже отрицательные значения  $\chi_{23}'$ . В хорошем соответствии с теорией зависимости параметров от объемных долей растворителя  $\varphi_1$  имели вид гипербол, асимптотически приближающихся при  $\varphi_1 \geq 0.20$  к некоторым постоянным значениям. На рис. 5 видно, что для смесей ТАЦ+ПММА при  $M_{\text{ПММА}}=5,2 \cdot 10^5$  значения  $\chi_{23}' > 2$ , а при более низких молекулярных массах ПММА для некоторых составов имеются значения  $\chi_{23}' < 2$ , а также  $\chi_{23}' > 2$ , т. е. данная система, согласно Скотту, может быть как однофазной, так и

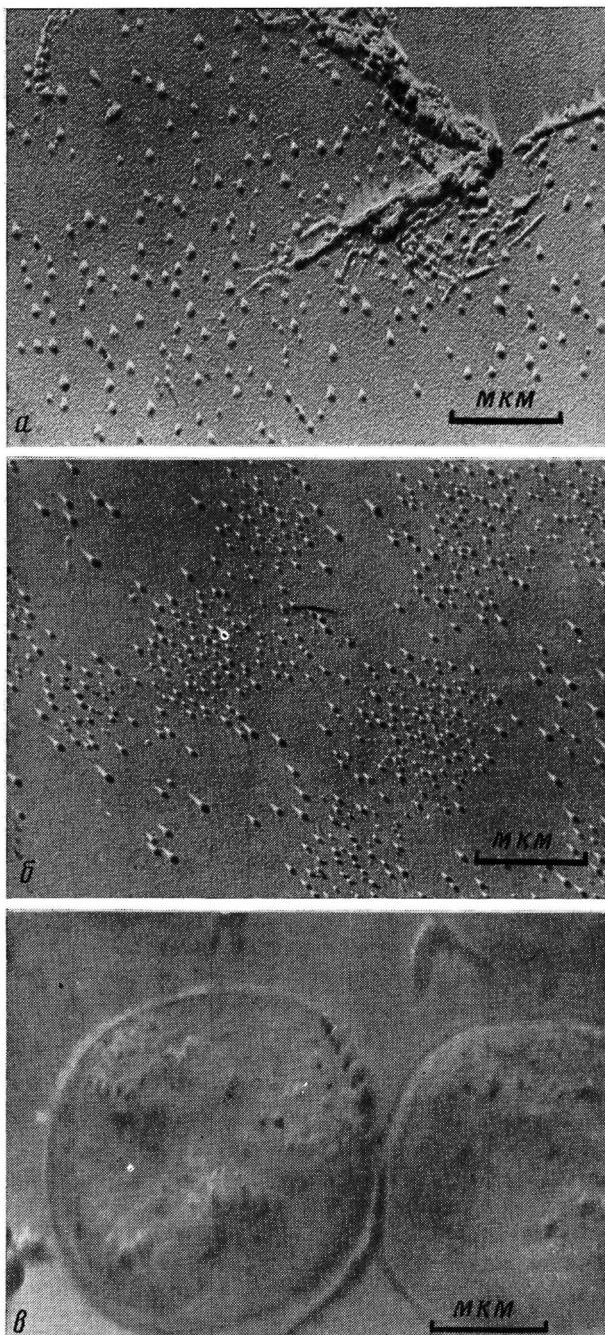


Рис. 6. Структура растворов в метиленхлориде (а, б) и пленок (в) механической смеси ТАЦ + ПММА: а — 0,5%-ный раствор ТАЦ + ПММА (7+3); б — 0,1%-ный раствор ТАЦ+ПММА (3+7); в — ТАЦ+ПММА (3+7)

расслаиваться при достижении некоторого критического значения ММ. Использование уравнения Паттерсона для расчета параметра взаимодействия показало, что смеси ТАЦ+ПММА во всей области составов имеют значения  $\chi_{23}' > 2$ .

Для сополимеров соответствующие кривые, рассчитанные по уравнению Скотта, подобны кривым  $\chi_{23}' = f(\varphi_1)$ . Так как экспериментально определяемый параметр Флори — Хаггинса для сополимеров включает несколько составляющих, взаимосвязь которых к настоящему времени еще окончательно не выяснена, имеет смысл ввести обозначение  $\psi(a_s \varphi_p) = \chi_{23}'$ , где  $a_s$  — активность растворителя,  $\varphi_p$  — объемная доля полимера. Расчеты по Скотту

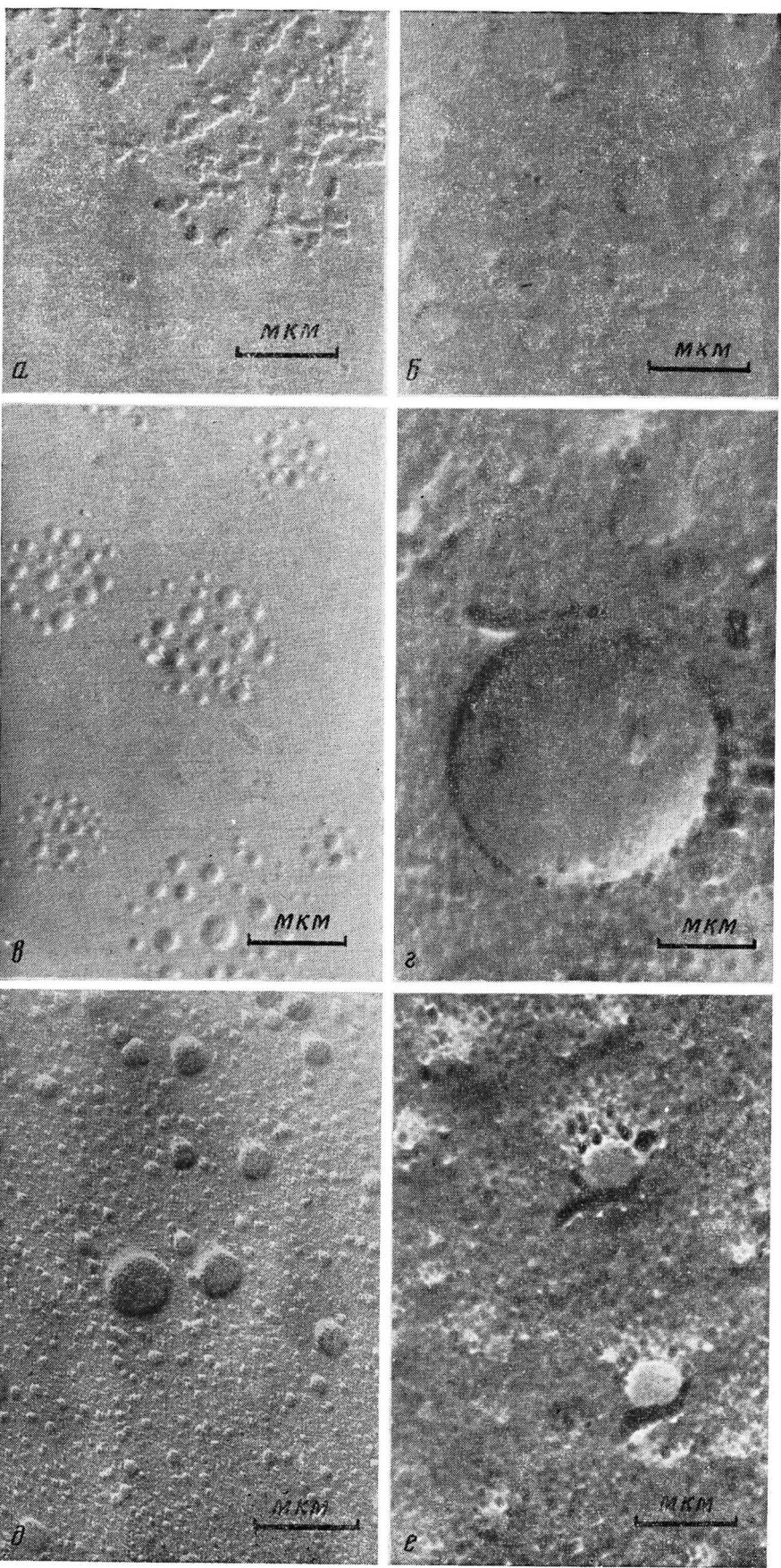


Рис. 7. Структура растворов в метиленхлориде (*a*—*e*, *d*) и пленок (*z*, *e*) привитых сополимеров ТАЦ—ПММА: *a*—0,1%-ный раствор образца 3; *b*—то же после стояния; *c*—0,5%-ный раствор образца 7; *z*—пленка образца 7; *d*—0,5%-ный раствор образца 8; *e*—пленка образца 8

показывают, что наилучшую термодинамическую устойчивость можно ожидать для сополимеров с высокой ММ привитых ветвей, когда значения  $\psi(a, \Phi_p)$  наименьшие. Эти результаты коррелируют со значениями  $\Delta g_x$ . Значения  $\psi(a, \Phi_p)$  для сополимеров уменьшаются с увеличением ММ привитых ветвей, тогда как для смесей гомополимеров наблюдается обратная зависимость (рис. 5). Наконец, расчеты по уравнению Краузе показали, что значения  $\chi_{12} > 2$  для всех исследуемых сополимеров, но при этом значения  $\chi_{12}$  для сополимеров с малой ММ привитых ветвей намного превышают значения данного параметра для сополимеров с высокой ММ привитых ветвей.

Таким образом, сорбционные исследования показали, что термодинамическая устойчивость в смесях полимеров и сополимеров может быть совершенно различной. В сополимерах увеличение числа привитых ветвей ухудшает термодинамическую устойчивость, а возрастание ММ, наоборот, способствует подавлению эффекта «сегрегации». С увеличением степени несовместимости компонентов сополимера улучшается термодинамическое сродство к нему растворителя, а возрастание ММ привитых ветвей ухудшает сродство сополимера к растворителю, тогда как для смесей гомополимеров наблюдается обратная зависимость.

Указанные закономерности проявляются на характере структурообразования в растворах и пленках смеси полимеров и сополимеров. Для исходных растворов ТАЦ+ПММА в метиленхлориде наблюдается сочетание нескольких удлиненных тонких структурных элементов ТАЦ и мелких неоднородных глобулярных частиц ПММА (рис. 6, *a*). При этом глобулы имеют четкую границу, что по нашим исследованиям [27] указывает на несовместимость системы. Кроме того, глобулярные структурные элементы ПММА имеют тенденцию к ассоциации (рис. 6, *b*), что предполагает возможный характер распада растворов смесей на фазы по механизму образования и роста зародышей [28]. Это подтвердилось исследованием реплик поверхности пленок смеси ТАЦ+ПММА, имеющей неоднородную структуру с четким разделением на фазы (рис. 6, *c*).

В зависимости от молекулярной структуры сополимеры в растворах, как отмечалось выше, претерпевают конформационные изменения. Высоким  $[\eta]$ ,  $(\bar{R}_z^2)^{1/2}$ ,  $A_2$  и положительным значениям  $\Delta g_x$  и  $\chi_{23}'$  соответствуют однородные, несколько расплющенные округлые структурные элементы (рис. 7, *a*); в том же растворе при стоянии образуется непрерывная среда с глобулами и порами (рис. 7, *b*). С увеличением ММ привитых ветвей (рис. 7, *c*) макромолекулы образца 7 принимают глобулярную структуру; при этом  $[\eta]$ ,  $(\bar{R}_z^2)^{1/2}$  и  $A_2$  растворов снижаются. В пленках, полученных из растворов, наблюдается расслаивание на микро- и макроглобулы сложенной структуры с четкой границей (рис. 7, *z*). При дальнейшем увеличении ММ привитых ветвей (образец 8) глобулярная структура сохраняется (рис. 7, *d*), но размеры глобул увеличиваются, а  $[\eta]$  и  $(\bar{R}_z^2)^{1/2}$  растворов растут. Поверхность пленки образца 8 обладает более однородной глобулярной структурой (рис. 7, *e*), что соответствует отрицательным значениям  $\Delta g_x$  и  $\chi_{23}'$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

- Голендер Б. А., Ларин П. П., Ташмухамедов С. А. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 6, с. 1327.
- Ташмухамедов С. А., Голобородько В. И., Акбаров Х. И., Гулямов М. М., Азизов Ш. А., Тиллаев Р. С. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 3, с. 670.
- Тагер А. А., Шолохович Т. И., Цилипоткина М. В. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 6, с. 1423.
- Тагер А. А. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 8, с. 1659.

5. Роговина Л. З., Чалых А. Е., Адамова Л. В., Алиев А. Д., Нехаенко Е. А., Валецкий П. М., Слонимский Г. Л., Тагер А. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 2, с. 428.
6. Акбаров Х. И., Оленин А. В., Ташмукхамедов С. А., Зубов В. П. Узб. хим. журн., 1982, № 2, с. 31.
7. Эскин В. Е. Рассеяние света растворами полимеров. М.: Наука, 1973, с. 46, 76.
8. Lange H. Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 1970, В. 240, № 1–2, S. 747.
9. Lange H. Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 1972, В. 250, № 8, S. 775.
10. Gruber E., Schurz J. Angew. Makromolek. Chemie, 1973, В. 30, № 1, S. 121.
11. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978, с. 341.
12. Стебанов Б. Биофизика, 1962, т. 6, № 3, с. 725.
13. Schurz J. Papier, 1964, v. 18, № 9, p. 437.
14. Sakurada I., Ikada Y., Uehara H., Nishizaki Y., Horii F. Makromolek. Chem., 1970, В. 139, № 3427, S. 183.
15. Годовский Ю. К., Брауде Л. М., Шибанов Ю. Д., Левин Е. И., Валецкий П. М., Виноградова С. В., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 1, с. 127.
16. Годовский Ю. К., Шибанов Ю. Д. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 4, с. 866.
17. Krause S., Dunn D. J., Seyed-Mazzaffari A., Biswas A. M. Macromolecules, 1977, v. 10, № 4, p. 786.
18. Krause S., Biswas A. M. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1977, v. 15, № 11, p. 2033.
19. Bauer B. J., Fetters L. J. Macromolecules, 1980, v. 13, № 5, p. 1027.
20. Френкель С. Я. В кн.: Смеси и сплавы полимеров. Киев: Наук. думка, 1978, с. 3.
21. Scott R. L. J. Chem. Phys., 1949, v. 17, № 1, p. 279.
22. Su C. S., Patterson D. Macromolecules, 1977, v. 10, № 3, p. 708.
23. Krause S. J. Polymer Sci., 1959, v. 35, № 129, p. 558.
24. Кулезинев В. Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980, с. 11.
25. Kwei T. K., Nishi T., Roberts R. F. Macromolecules, 1974, v. 7, № 5, p. 667.
26. Robard A., Patterson D., Delmas G. Macromolecules, 1977, v. 10, № 3, p. 706.
27. Burkhanova N. D., Jugai S. M., Sinicina G. V., Tickhonovetskaya A. D., Peremkulova Kh. T. Cell. Chem. Technol., 1982, v. 16, № 6, p. 631.
28. Пол Д., Ньюмен С. Полимерные смеси. М.: Мир, 1981, с. 183.

Ташкентский государственный  
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
6.VI.1983

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

**INFLUENCE OF MOLECULAR STRUCTURE OF CELLULOSE  
TRIACETATE – POLYMETNYL METHACRYLATE GRAFT COPOLYMERS  
AND DEGREE OF COMPATIBILITY OF COMPONENTS  
ON PROPERTIES OF THEIR SOLUTIONS**

**[Tashmukhamedov S. A.], Akbarov Kh. I., Peremkulova Kh.,  
Burkhanova N. D., Olenin A. V., Zubov V. P., Nikonovich G. V.,  
Tillaev R. S.**

**Summary**

Molecular masses, mean-square radii of gyration of macromolecules and the second virial coefficient of cellulose triacetate – PMMA graft copolymers have been determined by light scattering method. The influence of the number and MM of grafted chains and of the degree of compatibility of components on conformation of macromolecules, hydrodynamic and thermodynamic properties and microstructure of copolymers was studied.