

УДК 541(64+49) : 532.77

© 1991 г. Т. В. Будтова, Н. Г. Бельникович, Н. П. Иванова,
 В. А. Кузнецова, Е. Ф. Панарин, Ю. Н. Панов,
 А. Я. Сорокин, С. Я. Френкель

**ЗАВИСИМОСТЬ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ
 КОМПЛЕКСОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СМЕСЕЙ
 ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И СОПОЛИМЕРОВ
 ВИНИЛОВОГО СПИРТА И ВИНИЛАЦЕТАТА
 ОТ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПАРАМЕТРОВ КОМПОНЕНТОВ
 И ИХ ОБЩЕЙ КОНЦЕНТРАЦИИ**

Проведено количественное исследование влияния молекулярных параметров компонентов смеси ПВС и поликарболовой кислоты (ММ, степень этерификации и тип распределения винилацетатных звеньев в сополимерах ПВС) и общей концентрации полимера на параметры интерполимерного комплекса, образующегося в водном растворе этой смеси. За меру эффективности комплексообразования принимали величину

$$\Delta \eta_{\text{пр}} = (\eta_{\text{отн}}^{\text{ад}} - \eta_{\text{отн}})/\eta_{\text{отн}}^{\text{ад}}$$

в области максимума функции $\eta_{\text{отн}}$ — состав смеси, где $\eta_{\text{отн}}^{\text{ад}}$ — аддитивное значение относительной вязкости. Величина $\Delta \eta_{\text{пр}}$ возрастает с повышением общей концентрации полимера, а также ММ компонентов, но начиная с некоторого критического значения (для ПАК с $M=4 \cdot 10^4$ и для ПВС с $1,5 \cdot 10^3$). Наблюдаемая картина интерпретируется с позиций образования межцепочных водородных связей, приводящих к образованию статистически разветвленной супермакромолекулы с трехфункциональными узлами ветвлений.

В водных и водно-солевых растворах смесей поликарболовой кислоты (ПАК) и ПВС определенного состава образуются интерполимерные комплексы (ИПК), характер процесса формирования которых, согласно качественным оценкам, определяется молекулярной массой ПАК, термодинамическими параметрами растворителя и содержанием винилацетатных звеньев (ВА) в ПВС [1]. Цель настоящей работы — установление количественных корреляций между параметрами ИПК, с одной стороны, и молекулярными характеристиками ПАК и ПВС, а также их суммарной концентрацией, с другой.

Для контроля за процессом комплексообразования был применен вискозиметрический метод как наиболее простой и достаточно информативный [2]. В этом методе регистрируется отклонение относительной вязкости $\eta_{\text{отн}}$ растворов смеси от значения, соответствующего аддитивному $\eta_{\text{отн}}^{\text{ад}}$. Величина $\eta_{\text{отн}}^{\text{ад}}$ для разбавленных растворов представляет собой простую сумму относительных вязкостей компонентов смеси, определяемых прямыми измерениями. Для концентрированных растворов сложение относительных вязкостей производится по правилу логарифмической аддитивности [3].

За основной характеристический параметр комплекса принимали приведенную относительную вязкость в области максимального отклонения $\eta_{\text{отн}}$ от аддитивного значения

$$\Delta \eta_{\text{пр}} = (\eta_{\text{отн}} - \eta_{\text{отн}}^{\text{ад}})/\eta_{\text{отн}}^{\text{ад}}$$

Характеристики сополимеров винилацетата и винилового спирта

Сополимер	Содержание ацетатных звеньев, мол. %	ММ	Тип распределения звеньев
ПВС-10	0	10^4	—
СПЛ-10-Б-3	3	10^4	Блочный
СПЛ-10-Б-10	10	10^4	»
СПЛ-10-Б-14	14	10^4	»
СПЛ-10-С-9	9	10^4	Статистический
СПЛ-10-С-14	14	10^4	»
ПВС-100	0	10^5	—

Этот параметр пропорционален эффективному объему комплекса. За второй характеристический параметр принимали состав смеси, при котором $\Delta\eta_{\text{пп}} = \Delta\eta_{\text{пп}}^M(c_m)$.

Растворы смесей полимеров заданного состава готовили быстрым смещением двух растворов исходных компонентов, взятых в соответствующей пропорции, при их интенсивном перемешивании.

Вязкости разбавленных растворов оценивали на вискозиметре Уббелоде, параметры которого позволяли не вводить в экспериментальные данные никаких поправок (время истечения растворителя составляло 100 с). Вязкости умеренно концентрированных растворов оценивали на вискозиметре «Реотест» с рабочим узлом цилиндр — цилиндр. Согласно произведенным оценкам, исследуемые растворы характеризовались ньютоновским поведением вплоть до скоростей сдвига 10^3 с^{-1} во всем интервале концентраций (до 10 мас.%). Это позволяло выбирать при измерениях скорости сдвига, обеспечивающие достаточно сильный отклик прибора. Все измерения проводили при 25°.

Образцы ПАК получали полимеризацией мономера в бензоле в присутствии регулятора ММ — изопропилового спирта и инициатора — динитрила азоизомасляной кислоты [4]. Полимер очищали переосаждением из метанола в этилацетат.

Сополимеры винилового спирта и винилацетата синтезировали из одного и того же линейного ПВС со средней степенью полимеризации 230, согласно ранее описанной методике [5]. Сополимеры с блочным распределением винилацетатных звеньев получали щелочным гидролизом ПВА в ацетон-водной смеси (2 : 3) при 25°, регулируя процесс временем реакции, а со статистическим распределением звеньев — этерификацией полностью омыленного ПВС в разбавленной уксусной кислоте при температуре кипения смеси. Сополимеры очищали переосаждением и экстракцией этанолом. Содержание ВА-звеньев оценивали по известной методике [6]. Структуру сополимеров подтверждали методом ИК-спектроскопии по соотношению полос поглощения карбонильной группой при 1735 и 1710 см^{-1} [7] и методом ДСК по температурам плавления [8]. Молекулярную массу ПАК определяли по характеристической вязкости в 2 н. NaOH $[\eta] = 1,5 \cdot 10^{-3} M^{0,54}$ [9] и для ПВС методом ГПХ. Характеристики сополимеров представлены в таблице. Значения молекулярной массы ПАК $M \cdot 10^{-3} = 15$ (ПАК-15), 37 (ПАК-37), 50 (ПАК-50), 100 (ПАК-100), 230 (ПАК-230) и 400 (ПАК-400).

На рис. 1 представлена характерная зависимость относительной вязкости от состава смеси ПВС-100 и ПАК-100 при постоянной общей концентрации полимеров 1 мас. %. На кривой наблюдается выраженный максимум в области содержания ПАК около 20 мас. %. В пределах погрешности экспериментов положение этого максимума не смещается при изменении общей концентрации полимеров. Кроме того, параметр, определяющий эффективный объем комплекса $\Delta\eta_{\text{пп}}^M$, существенно возрастает при повышении суммарной концентрации c_n (рис. 2). При построении этой зависимости значения $\eta_{\text{отн}}^{\text{ад}}$ для растворов с концентрацией до 5 мас.% определяли простым сложением $\eta_{\text{отн}}$ компонентов, а при больших концентрациях — по правилу логарифмической аддитивности, поскольку при этих концентрациях достигается концентрированное состояние системы (рис. 3) — наклон зависимости вязкости от концентрации в двойных логарифмических координатах приближается к пяти.

Таким образом, с одной стороны, эффективный объем НПЭК существенно возрастает с суммарной концентрацией полимера. Причиной этого прежде всего может быть ассоциация макромолекул ПВС, наблюдаемая в водных растворах при повышенной концентрации полимера [10]. Соответственно комплексы образуются из уже готовых ассоциатов. Данный

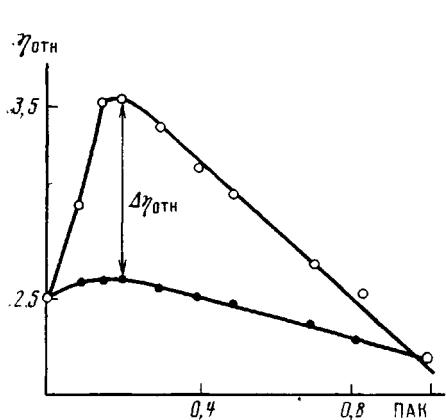


Рис. 1

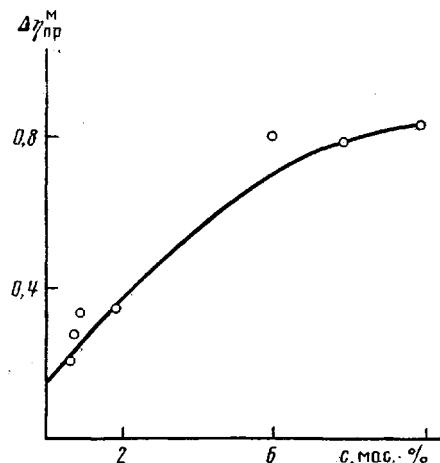


Рис. 2

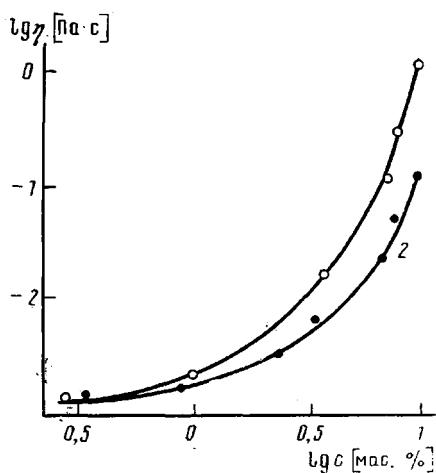


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость относительной вязкости 1%-ных водных растворов смеси ПАК-100 и ПВС-100 от состава при 25°. Темные точки — аддитивные значения относительной вязкости

Рис. 2. Зависимость максимальной приведенной вязкости водных растворов смеси ПАК-100 и ПВС-100 от суммарной концентрации полимера при 25°

Рис. 3. Концентрационные зависимости вязкости водных растворов ПВС-100 (1) и ПАК-100 (2) при 25°

процесс происходит за счет водородных связей между разнородными макромолекулами, а не за счет электростатических взаимодействий, обусловленных полизелектролитным набуханием цепи ПАК [11]. Как известно, полизелектролитное набухание с повышением концентрации полимера подавляется, а приведенный выше эффективный объем ИПК растет.

С другой стороны, с повышением суммарной концентрации полимеров состав ИПК остается неизменным. Объяснение этому факту можно найти, используя как результаты работы [1], так и приведенные ниже данные. Образование НПЭК происходит за счет недиссоциированных групп в ПАК [12], расположенных хаотически в цепи. В образовании комплекса участвуют не все группы COOH [1], а преимущественно находящиеся на поверхности макромолекулярного клубка (или ассоциата). Поэтому увеличение концентрации полимеров и участие ассоциатов в образовании ИПК существенно не влияет на состав комплекса.

На рис. 4 представлены зависимости характеристических параметров комплексов $\Delta\eta_{пр}^M$ и c_m от молекулярной массы ПАК. При $M < 10^4$ ИПК вообще не образуются. При больших ММ размер комплексов возрастает пропорционально $\lg M_{ПАК}$. Одновременно с этим наблюдается усиление «нестехиометричности» — максимум функции $\Delta\eta_{пр}$ от состава смеси смещается в сторону меньших содержаний ПАК в смеси. Более длинные цепи ПАК связывают большее число цепей ПВС и тем самым увеличивают эффективный размер комплексов.

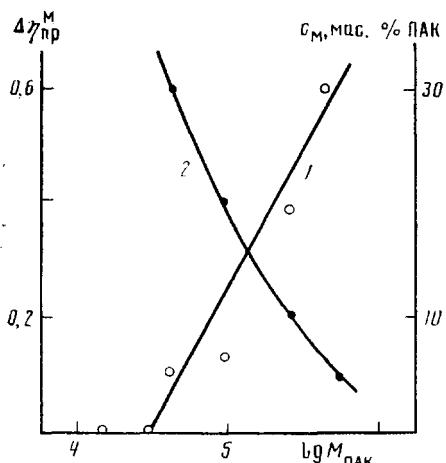


Рис. 4

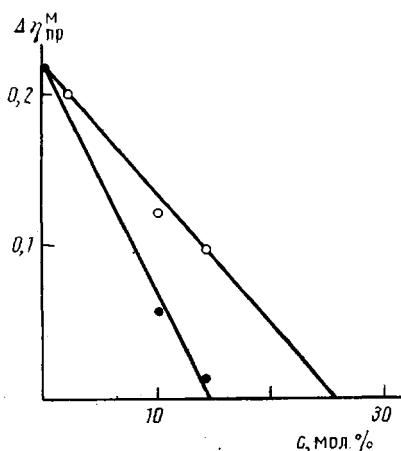


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость максимальной приведенной вязкости 0,5%-ных водных растворов смеси ПВС-100 и ПАК (1), а также положения максимума функции $\Delta\eta_{\text{пр}}^M$ — состав (2) от молекулярной массы ПАК при 25°

Рис. 5. Зависимость максимальной приведенной вязкости 0,5%-ных водных растворов смеси ПАК-230 и сополимеров винилового спирта и винилацетата от содержания с ВА-звеньев при их статистическом (темные точки) и блочном распределении (светлые) по полимерной цепи при 25°

Для определения критического значения молекулярной длины у ПВС, при которой достигаются условия возможности образования комплексов, был применен косвенный подход. В нем цепь разбивалась на отдельные участки путем введения звеньев ВА, не способных к образованию водородных связей с ПАК. Звенья вводили либо статистическим образом, либо в виде блоков. Естественно, что в варианте блоков эффективность дробления оказывалась более низкой, поскольку звенья блока «работают» как одно целое. На рис. 5 представлены зависимости $\Delta\eta_{\text{пр}}^M$ от содержания ВА-звеньев в сополимере. Видно, что введение таких звеньев снижает эффективные размеры комплексов вплоть до полного их исчезновения. При статистическом распределении звеньев полное подавление процесса комплексообразования наступает при 15 мол. % ВА-звеньев. И поскольку ММ сополимеров составляет 10^4 , то $l_{\text{кр}}=0,15 \cdot M_{\text{ПВС}}=1,5 \cdot 10^3$. В случае блочного распределения $l_{\text{кр}}=2,5 \cdot 10^3$, но это расхождение лишь подтверждает гипотезу о том, что эффективность блока эквивалентна эффективности звена в плане нарушения характера взаимодействий между разнородными полимерными цепями. Прямая проверка величины $l_{\text{кр}}$ для ПВС затруднена из-за ее очень низкого значения (олигомер).

Итак, поведение комплексов ни в коей мере не походит на поведение глобулярных частиц примерно одинакового размера. Принцип последовательного исключения приводит к тому, что ИПК представляют собой статистически разветвленную супермакромолекулу с трехфункциональными узлами ветвлений, образованными межцепными водородными связями. При этом длина цепей, входящих в комплекс, должна быть выше критической $l_{\text{кр}}$. Полученные результаты согласуются с представлениями, развивамыми в работах В. А. Кабанова с сотрудниками [12], и с нашими модельными представлениями [1].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бельникович Н. Г., Будтова Т. В., Иванова Н. П., Панарин Е. Ф., Панов Ю. Н., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 8. С. 1691.
2. Будтов В. П., Консетов В. В. // Тепломассоперенос в полимеризационных процессах. Л., 1983. 280 с.
3. Кулезнев В. Н. // Смеси полимеров. М., 1980. 304 с.
4. Карпинская Т. Л., Лукина Е. М. // Пласт. массы. 1980. № 6. С. 14.
5. Кузнецова В. А. // Дис. ... канд. хим. наук. Л.: ОНПО «Пластполимер» 1980. 148 с.

6. Анализ полимеризационных пластмасс/Под ред. Баландиной В. А., Гурвич Д. Б., Клициевой М. С. Л., 1967. С. 422.
7. Попова Г. С., Позднякова Ф. Р., Сорокин А. Я., Кузнецова В. А. // Сб. науч. тр. ОНПО «Пластполимер» «Анализ полимерных материалов, сырья и сточных вод в производстве полимеризационных пластмасс». Л., 1986. С. 73.
8. Мнацаканов С. С., Сорокин А. Я., Еженикова Л. Л., Колылов В. М., Розенберг М. Э., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 4. С. 851.
9. Polymer Handbook/Ed. by Brandrup J., Immergut E. H. N. Y., 1966.
10. Ушаков С. Н. // Поливиниловый спирт и его производные. М.; Л. 1960. 867 с.
11. Бектуров Е. А., Бимендина Л. А. // Интерполимерные комплексы. Алма-Ата, 1977. 264 с.
12. Iliopoulos I., Audebert R. // Europ. Polymer. J. 1988. V. 24. № 2. P. 171.
13. Зезин А. Б., Кабанов В. А. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 9. С. 1447.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
30.07.90

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

T. V. Budtova, N. G. Bel'nikovich, N. P. Ivanova,
V. A. Kuznetsova, Ye. F. Panarin, Yu. N. Panov,
A. Ya. Sorokin, S. Ya. Frenkel'

**DEPENDENCE OF THE FORMATION OF INTERPOLYMER COMPLEXES
IN AQUEOUS SOLUTIONS OF POLYACRYLIC ACID — COPOLYMERS
OF VINYL ALCOHOL WITH VINYL ACETATE MIXTURES
ON MOLECULAR PARAMETERS OF COMPONENTS
AND THEIR TOTAL CONCENTRATION**

S u m m a r y

Influence of molecular parameters of components of the PVA—PAA mixture (MM, degree of esterification, type of the vinyl acetate units distribution in PVA copolymers) and of the total concentration of a polymer on parameters of the interpolymer complex has been quantitatively studied. The $\Delta\eta_{lim} = (\eta_{rel}^{ad} - \eta_{rel})/\eta_{rel}^{ad}$ value in the region of a maximum of η_{rel} as a function of the mixture composition (η_{rel}^{ad} is the additive value of the relative viscosity) is considered as a measure of efficiency of complex formation. The η_{lim} value increases with enhancing of the total concentration of a polymer and with increase of MM of components from some critical MM value ($4 \cdot 10^4$ for PAA and $1.5 \cdot 10^3$ for PVA). The observed phenomena are discussed from the viewpoint of the formation of interchain hydrogen bonds resulting in the formation of the randomly branched supermacromolecule having trifunctional branching points.