

УДК 541.64:547.391.3

ОДНОРОДНОСТЬ ПО СОСТАВУ И СВОЙСТВА СМЕСЕЙ СОПОЛИМЕРОВ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С МЕТАКРИЛОВЫМИ ЭФИРАМИ¹

© 2001 г. Т. Е. Князева*, И. Б. Мясникова*, В. А. Извозчикова*,
А. А. Туршатов**, Ю. Д. Семчиков**

*Научно-исследовательский институт химии
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского
603600 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

**Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
603600 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

Поступила в редакцию 20.09.2000 г.
Принята в печать 28.02.2001 г.

Прочность и пластичность смесей сополимеров бутилакрилата и бутилметакрилата, содержащих 27–33 мол. % метакриловой кислоты, существенно зависит от однородности по составу компонентов. Наибольшей прочностью, прозрачностью, особыми реологическими свойствами растворов отличаются смеси однородного по составу сополимера бутилметакрилат–метакриловая кислота с неоднородным по составу сополимером бутилакрилат–метакриловая кислота 10–50 мас. % (в смеси), что связано с лучшей, по сравнению с другими композициями, совместимостью компонентов. Совместимость сополимеров изучена путем исследования оптической плотности растворов, светопропускания и плотности пленок и измерений удельной поверхности плотно упакованных монослоев Ленгмюра в смесях.

ВВЕДЕНИЕ

Свойства смесей сополимеров к настоящему времени существенно менее изучены по сравнению со свойствами смесей гомополимеров. В отдельных работах внимание в основном уделялось смесям статистических диеновых сополимеров [1] и сополимеров с блок-сополимерами [2]. В настоящей работе нами предпринята попытка выявить влияние однородности сополимеров по составу на свойства их смесей. Сравнивались смеси однородных и неоднородных по составу сополимеров метакриловой кислоты (МАК) с бутилметакрилатом (БМА) и бутилакрилатом (БА):

- однородный по составу сополимер БМА–МАК
- однородный по составу сополимер БА–МАК (смесь I);
- однородный по составу сополимер БМА–МАК
- неоднородный по составу сополимер БА–МАК (смесь II);
- неоднородный по составу сополимер БМА–МАК – однородный по составу сополимер БА–МАК (смесь III);
- неоднородный по составу сополимер БМА–МАК – неоднородный по составу сополимер БА–МАК (смесь IV).

Сополимеры содержали 26–33 мол. % МАК. Ранее было показано, что в этом интервале составов наблюдаются наибольшие отличия в свойствах однородных и неоднородных по составу сополимеров МАК с метакриловыми эфирами [3]. При таком соотношении звеньев два сегмента соседних макромолекул могут быть связанными одной–двумя водородными связями. Если соседние участки макромолекул комплементарны, то образуются последовательности из водородных свя-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Научно-технической программы Министерства образования Российской Федерации “Научные исследования высшей школы в области химии и химических продуктов” и гранта Конкурсного центра фундаментального естествознания (код проекта 95-0-9.3-314).

E-mail: polymer@ichem.unn.runnet.ru (Семчиков Юрий Денисович).

Молекулярно-массовые характеристики и параметры распределения сополимеров по составу

Сополимер	Однородность по составу	\bar{m}_2	$m_{2\min}$	$m_{2\max}$	$\sigma^2 \times 10^4$	[η], дл/г
		мол. % МАК				
БА-МАК	Однородный	26.5	26	28	1.40	0.90
	Неоднородный	28.0	17	47	710.00	0.86
БМА-МАК	Однородный	32.7	31	33	1.07	0.15
	Неоднородный	33.0	30	45	8.60	0.16

Примечание. \bar{m}_2 – среднее содержание звеньев МАК в сополимере БМА-МАК; $m_{2\min}$ и $m_{2\max}$ – минимальное и максимальное содержание звеньев МАК (по данным фракционирования сополимера состава \bar{m}_2); σ^2 – дисперсия распределения по составу.

зей, сшивающих эти участки. Вероятность такого события существенно выше в однородных по составу сополимерах [3], что приводит к образованию более упорядоченной структуры [4] и, как следствие, к значительному отличию их физико-механических свойств от свойств неоднородных по составу сополимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования были выбраны однородные и неоднородные по составу сополимеры, имеющие близкие значения среднего состава и ММ (таблица).

Синтез и анализ (ММ, состав и распределение по составу) сополимеров БА-МАК и БМА-МАК проводили согласно работе [3]. ММ однородного по составу сополимера БМА-МАК составила 8.8×10^4 , а неоднородного по составу – 9.0×10^4 .

Пленки получали из 10%-ных растворов смесей сополимеров на тефлоновой подложке и сушили до постоянной массы. Разрывные напряжения и относительные удлинения при разрыве измеряли на разрывной машине РМИ-6 при $T = 293$ К, $v = 70$ мм/мин, размеры образца $10 \times 30 \times 0.2$ мм, ГОСТ-11262-80. Плотность пленок определяли по стандартной методике взвешиванием в инертном (декан) растворителе. Светопропускание и плотность пленок определяли на образцах толщиной 200 ± 20 мкм.

Коэффициент светопропускания пленок на основе смеси сополимеров и оптическую плотность D разбавленных растворов смесей измеряли с помощью фотокалориметра КФ-77.

Удельную вязкость разбавленных растворов смесей сополимеров рассчитывали на основе вис-

козиметрических измерений на вискозиметре Уб-белоде при 298 К.

Реологические исследования концентрированных растворов сополимеров проводили на ротационном вискозиметре “Реотест-2” в широком интервале скоростей сдвига и температур (293–333 К).

Температуры стеклования смесей сополимеров определяли методом диэлектрической спектрометрии при частоте 1 кГц и скорости нагревания 1 град/мин [5].

Изотермы поверхностного давления получали на приборе ЦИДНП (принцип работы и устройства которого подробно изложены в работе [6]). Методика измерений приведена в работе [7]. В качестве рабочей подложки использовали 0.05 М раствор NaCl. Температура 298 ± 1 К. Растворителем сополимеров служила смесь диоксан–хлороформ в объемном соотношении 3 : 1. Концентрации сополимеров составляли 2 мг/л. Раствор наносили на поверхность воды микрошипциром объемом 10 мкл.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены зависимости прочности и относительного удлинения при разрыве пленок из смесей сополимеров от содержания компонентов. Видно, что однородность по составу компонентов оказывает очень большое влияние на свойства пленок: их прочность различается в несколько раз, а относительное удлинение при разрыве – более чем на порядок. При этом содержание МАК, определяющее в значительной степени указанные выше свойства, изменялось в смесях незначительно, оставаясь близким к 30 мол. %. Смеси II отличаются существенно большей проч-

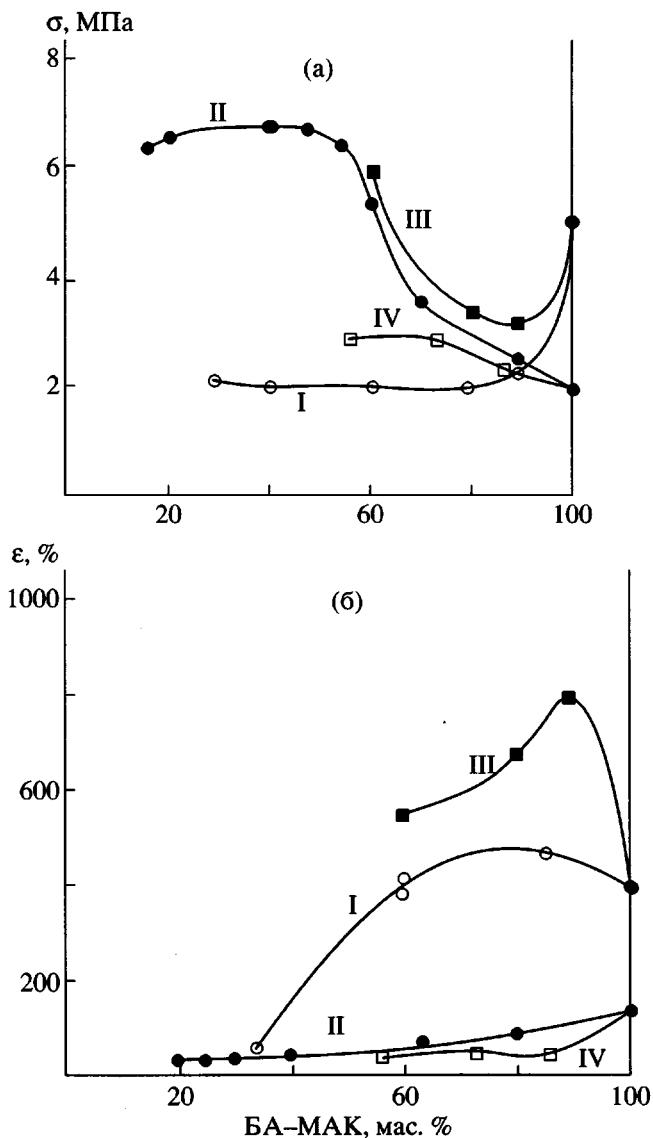


Рис. 1. Зависимость напряжения при разрыве (а) и относительного удлинения (б) пленок смесей I-IV сополимеров от содержания сополимера БА-МАК. $T = 298$ К.

ностью по сравнению с другими. Их характерной особенностью является наличие плато на зависимости разрывной прочности от относительного содержания компонентов. В этой же области наблюдается плато на зависимости светопропускания смесей II от их состава (рис. 2). Пленки из смесей сополимеров, относящиеся к области плато, имеют светопропускание, превышающее 90%, т.е. практически прозрачны, тогда как пленки смесей другого типа являются замутненными.

Непрозрачность смесей аморфных полимеров обычно связывают с фазовым разделением компонентов. Поэтому изложенное выше позволяет

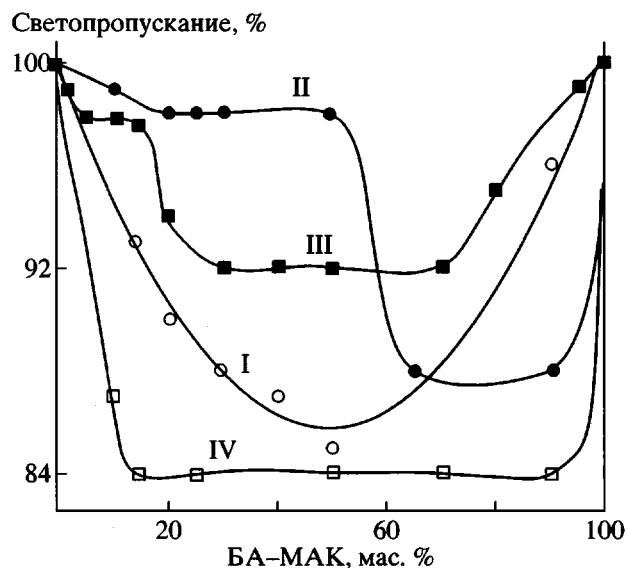


Рис. 2. Зависимость светопропускания пленок смесей I-IV сополимеров от содержания сополимера БА-МАК.

заключить, что одна из причин большей прочности пленок смесей II связана с лучшей совместимостью сополимеров по сравнению с другими смесями. Дальнейшее исследование было направлено на более глубокое изучение свойств и совместимости в смесях II по сравнению со смесью I. Принципиальное отличие этих смесей состоит в том, что в одном случае смесь состоит из двух однородных по составу сополимеров, в другом – из однородного и неоднородного по составу сополимеров. На рис. 3 представлены зависимости оптической плотности растворов смесей сополимеров. Видно, что оптическая плотность для смеси I существенно выше по сравнению со смесями II. Эти данные указывают на термодинамическую несовместимость компонентов смесей I, поскольку со временем их растворы мутнеют. Отличие оптической плотности растворов смесей II от нуля, по-видимому, связано с образованием ассоциатов макромолекул – зародышей новой фазы [8], находящихся в метастабильном состоянии, так как в данном случае со временем не наблюдается фазового разделения растворов смесей. Эти результаты подтверждают высказанное выше предположение, что одна из причин большей прочности пленок смесей типа II связана с лучшей совместимостью сополимеров. В пользу такого предположения свидетельствуют и данные измерений плотности пленок этих смесей. Ниже приводятся

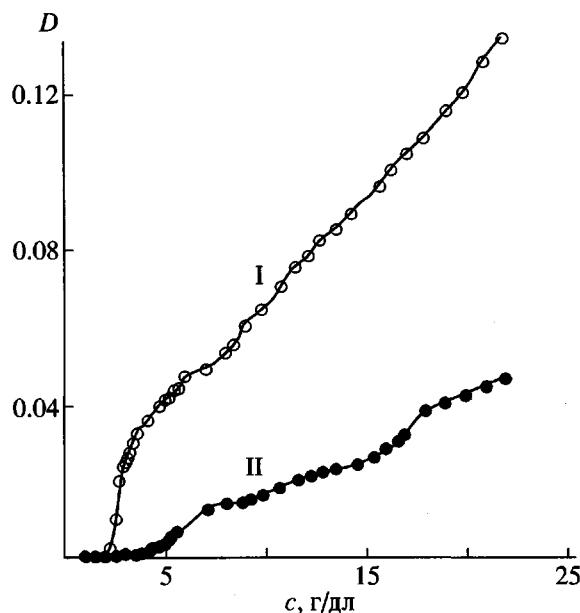


Рис. 3. Концентрационная зависимость оптической плотности D растворов смесей I и II сополимеров в диоксане, содержащих 30 мас. % БА-МАК.

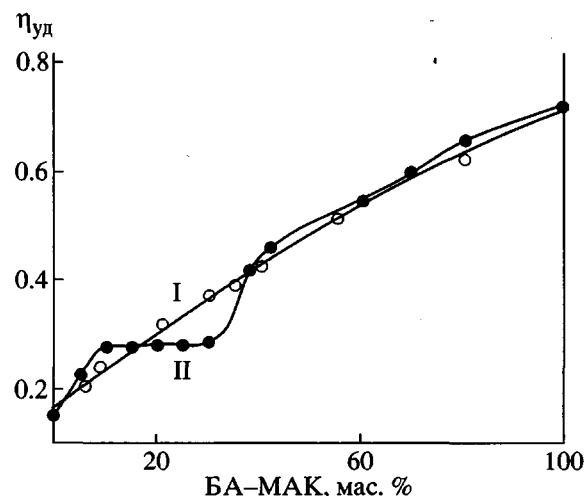


Рис. 4. Зависимость удельной вязкости $\eta_{уд}$ 0.5%-ных растворов смесей I и II сополимеров в диоксане от содержания сополимера БА-МАК.

значения плотности ρ при содержании БА-МАК в смеси 30 мол. %.

Смесь	Сополимер БА-МАК		Сополимер БА-МАК		Сополимер БА-МАК	
	однородный	неоднородный	однородный	неоднородный	однородный	
ρ , г/см ³	1.1151	1.1304	1.0913	1.0911	1.1222	

Особые свойства смесей типа II в области составов, отвечающих плато на зависимостях рис. 1

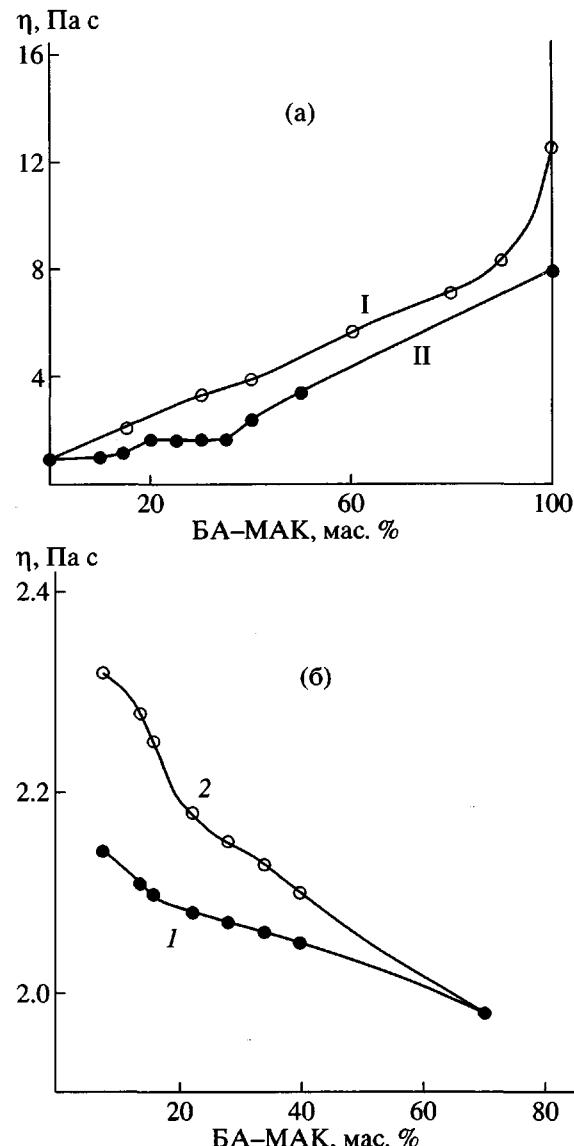


Рис. 5. Зависимость эффективной вязкости η 30%-ных растворов смесей I и II сополимеров в диоксане при $\gamma = 100 \text{ с}^{-1}$ от содержания сополимера БА-МАК (а) и 30%-ного раствора смеси сополимеров, содержащей 30 мас. % БА-МАК (однородного по составу) от скорости сдвига в диоксане: 1 – прямой ход, 2 – обратный ход (б).

и 2, были выявлены и при изучении реологических свойств их растворов. На рис. 4 и 5 приведены зависимости удельной вязкости 0.5%-ных растворов, а на рис. 5а эффективной вязкости 30%-ных растворов смесей сополимеров от состава. В обоих случаях наблюдается плато на зависимостях вязкости смесей II в области составов, частично совпадающей с областью составов пленок с максимальной прочностью.

В работе [3] показано, что растворы однородных по составу сополимеров БМА-МАК, БА-МАК,

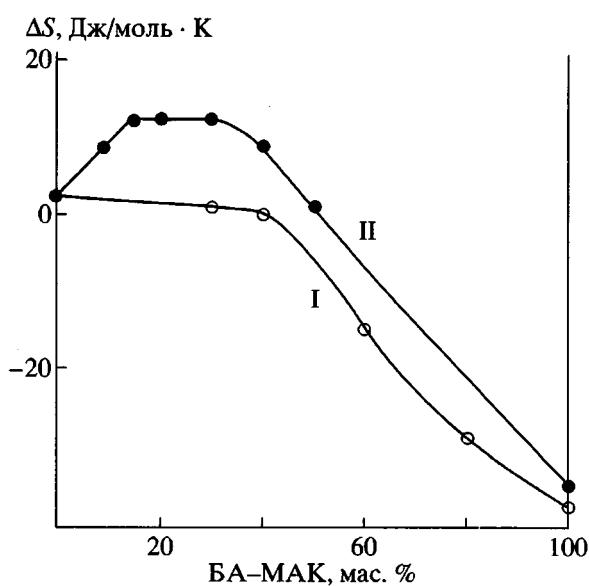


Рис. 6. Зависимость энтропии вязкого течения ΔS 30%-ных растворов смесей I и II сополимеров в диоксане от содержания сополимера БА-МАК.

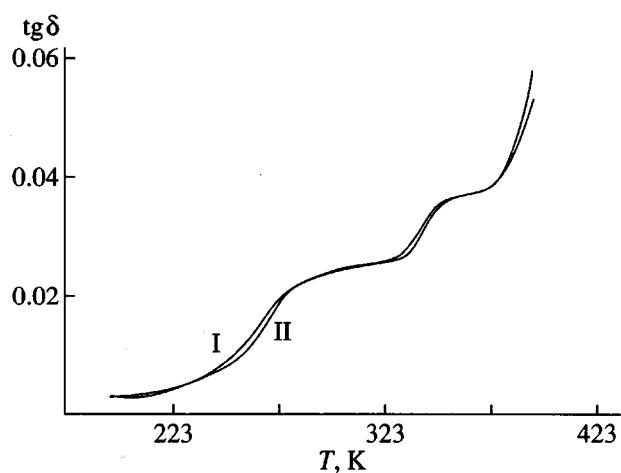


Рис. 7. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь $\tg\delta$ от температуры для смесей I и II.

содержащих 26–33% МАК, отличаются большей вязкостью от растворов неоднородных по составу сополимеров того же состава. Была высказана гипотеза о том, что это отличие в свойствах объясняется большей плотностью регулярных последовательностей межмолекулярных водородных связей в первом случае. Образование таких последовательностей приводит к “сшивке” макромолекул и увеличению их эффективной ММ. С учетом данного обстоятельства наличие плато на кривых 2 на рис. 4 и 5 может быть связано с двумя противоположными факторами: возрастанием вязкости, вызванным увеличением содержания компонента БА-МАК с большей $[\eta]$ и уменьшением вязкости в результате разрушения самоассоциатов однородных по составу сополимеров БМА-МАК и образованием смешанных ассоциатов за счет водородных связей между макромолекулами однородных по составу сополимеров БМА-МАК и неоднородных по составу сополимеров БА-МАК.

При содержании в смесях II 10–35 мас. % неоднородного по составу сополимера БА-МАК указанные выше эффекты компенсируют друг друга и поэтому вязкость раствора остается постоянной.

К особым свойствам растворов смесей II относятся также положительные максимальные значения энтропии вязкого течения (рис. 6) и явление гистерезиса, характерное только для этих смесей (рис. 5б). Из рис. 5а видно, что зависимости вязкости растворов, полученные при последовательном увеличении и затем уменьшении скорости сдвига, не совпадают. При одной и той же скорости сдвига вязкости, отвечающие первому случаю, оказываются меньшими. Это явление сохраняется при 313 К и исчезает при повышении температуры до 333 К. Оно указывает на то, что ориентация макромолекул по потоку при течении усиливает ассоциацию макромолекул в смесях II. Очевидно, что этому способствуют интерполимерные взаимодействия между макромолекулами.

При обсуждении механических свойств пленок смесей необходимо учитывать различия в их температурах стеклования. Ранее нами обнаружено, что для однородных по составу сополимеров БМА-МАК и БА-МАК значения T_c составляют соответственно 350 и 271 К [9]. В последнем случае было проверено влияние однородности по составу на T_c . Оказалось, что в первом приближении этой зависимостью можно пренебречь – T_c сополимеров различной степени однородности по составу изменяются от 267 до 271 К [9]. На рис. 7 приведена зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от температуры для смесей однородных по составу сополимеров БМА-МАК с однородными и неоднородными по составу сополимерами БА-МАК. Смеси содержали 70 мас. % однородного по составу сополимера БМА-МАК, т.е. относились к области плато на зависимостях “свойство–состав”, обсужденных выше. Из рис. 7 видно, что каждой из смесей соответствует два релаксационных перехода. Следовательно, они являются двухфазными. Температуры релаксаций

онных переходов смесей I и II совпадают и соответствуют упомянутым выше T_c сополимеров.

При формировании пленок из раствора отмеченные выше особенности ассоциации, а именно, более развитое интерполимерное взаимодействие в смесях II сохраняется. Последнее приводит, по нашему мнению, к надмолекулярным образованиям с участием упорядоченных областей, содержащих участки макромолекул разных сополимеров, связанных последовательностями водородных связей. Эти относительно упорядоченные области локализованы в переходных межфазовых слоях. Они способствуют увеличению адгезионного взаимодействия между фазами и структурированию системы в целом. Наличие физической сетки из упорядоченных областей макромолекул приводит к максимальной прочности и минимальной деформации при разрыве пленок смесей II в области плато по сравнению со всеми другими композициями.

Из данных результатов можно сделать вывод о том, что из двух однородных и неоднородных по составу сополимеров БА-МАК, макромолекулы второго сополимера имеют большее сродство к макромолекулам однородного по составу сополимера БМА-МАК. Этот вывод нашел подтверждение при изучении мономолекулярных пленок Ленгмюра, образуемых смесями I и II. На рис. 8 и 9 представлены изотермы поверхностного давления смесей, относящихся по составу к области плато на рис. 1 и 3. Область перегиба при $A \sim 1.3 \text{ m}^2/\text{мг}$ (рис. 8) и $\sim 1.2 \text{ m}^2/\text{мг}$ (рис. 9) характеризует переход мономолекулярных слоев к конденсированному состоянию, для которого характерен непосредственный контакт макромолекул. Чтобы определить удельную площадь A_0 , приходящуюся на монослой в этом "плотно упакованном состоянии" обычно применяется экстраполяция восходящего участка изотермы до нулевого давления (рис. 8). Оказалось (рис. 10), что для смеси типа I наблюдается положительное отклонение величины A_0 от аддитивной линии, тогда как для смеси типа II — отрицательное. Заметно меньшая удельная площадь для смесей типа II по сравнению со смесями типа I при их практически одинаковом химическом составе указывает на более интенсивное интерполимерное взаимодействие в первом случае. Возможная причина этого явления предположительно состоит в следующем. Известно, что вероятность совместимости полимеров максимальна при равенстве их параметров растворимости. Однородные по составу сополимеры БМА-МАК и БА-МАК имеют разную химическую природу и, следовательно, разные значения параметров растворимости. Для неоднородного

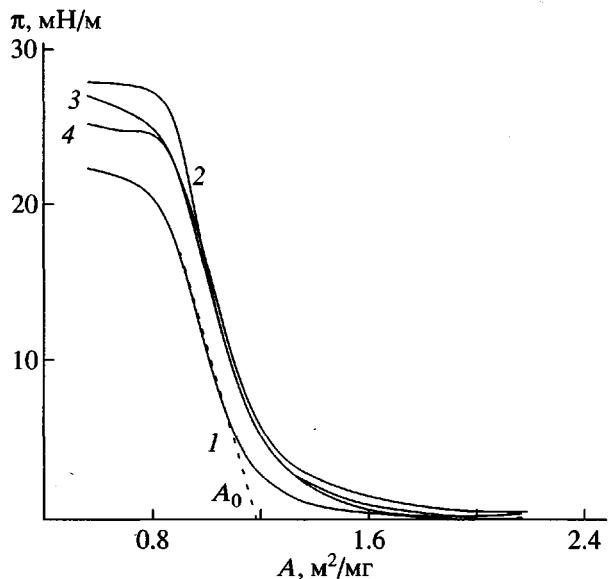


Рис. 8. Зависимости поверхностного давления π от удельной площади A , приходящейся на миллиграмм сополимеров: 1 — однородный по составу сополимер БМА-МАК; 2 — однородный по составу сополимер БА-МАК; 3, 4 — смеси, содержащие 30 (3) и 40 мас. % (4) сополимера БА-МАК.

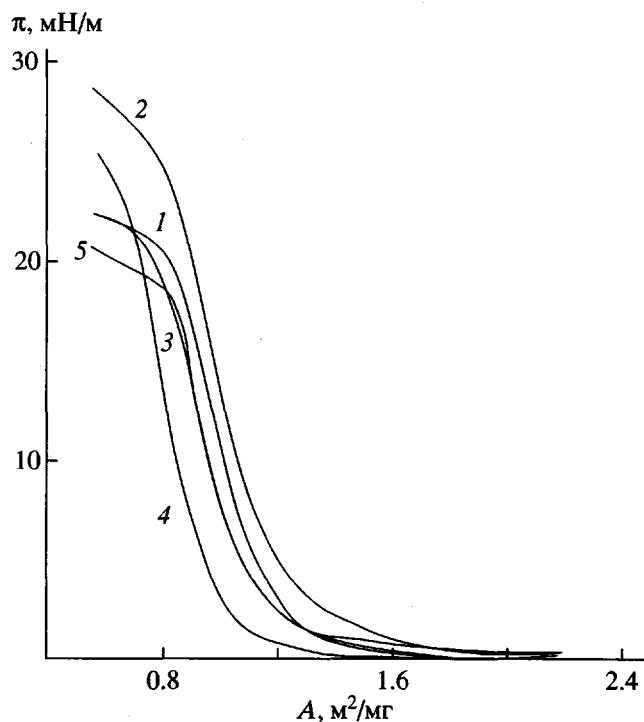


Рис. 9. Зависимости поверхностного давления π от удельной площади A , приходящейся на миллиграмм сополимеров: 1 — однородный по составу сополимер БМА-МАК; 2 — неоднородный по составу сополимер БА-МАК; 3—5 — содержащие 25 (3), 30 (4), 50 мас. % (5) сополимера БА-МАК.

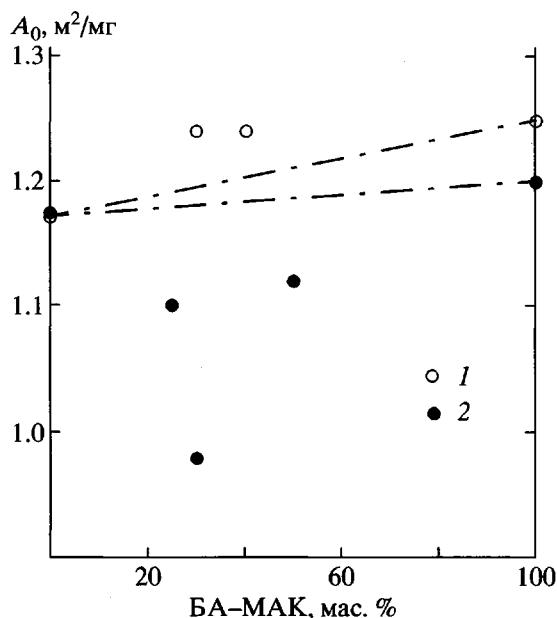


Рис. 10. Зависимость параметра A_0 от состава смесей, содержащих однородный по составу сополимер БМА-МАК и неоднородный по составу сополимер БА-МАК (1); однородный по составу сополимер БМА-МАК и неоднородный по составу сополимер БА-МАК (2). Штриховые линии – аддитивные линии.

по составу сополимера БА-МАК с широким распределением по составу характерен интервал значений параметра растворимости, и попадание в этот интервал значения параметра растворимости однородного по составу сополимера БМА-МАК весьма вероятно. Это означает, что в неоднородном по составу сополимере существует более или менее значительная фракция, имеющая термодинамическое сродство к однородному по составу сополимеру. Макромолекулы этой фракции образуют смешанные ассоциаты в растворах смесей сополимеров и пленках. Можно предположить, что интерполямерное взаимодействие в переходных слоях в значительной степени обусловлено образованием таких ассоциатов.

В заключение следует остановиться на влиянии малых добавок сополимеров БМА-МАК на свойства композиций, в которых базовыми компонентами являются сополимеры однородный и неоднородный по составу сополимеры БА-МАК. Из рис. 1 следует, что малые добавки однородного по составу сополимера БМА-МАК уменьшают в 3 раза прочность однородного по составу сополимера БА-МАК, которая становится равной прочности неоднородного по составу сополимера. Этот эффект без сомнения связан с образованием микрогетерогенной структуры смесей одно-

родных по составу сополимеров из-за несовместимости компонентов. Менее понятен эффект влияния малых добавок неоднородного по составу сополимера БМА-МАК на относительное удлинение при разрыве однородного по составу сополимера БА-МАК, заключающийся в его экстремальном увеличении. Поскольку, судя по рис. 2, в этой области составов сополимеры ограничено совместимы, и данный эффект может быть связан с фрагментацией (т.е. с частичным разрушением) надмолекулярной структуры однородного по составу сополимера БА-МАК. Альтернативное объяснение могло бы базироваться на разной T_c композиций, однако все они содержат более 90% сополимеров БА-МАК, а как упоминалось выше, разница между T_c образцов однородного и неоднородного по составу сополимеров пренебрежимо мала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Краус Г., Роллман К.В. // Многокомпонентные полимерные смеси / Под ред. Голда Р.Ф. М.: Химия, 1974. С. 83.
2. Бауэр Р.Г., Пиerson Р.М., Маст В.К., Блетсо Н.К., Шефферд Л. // Многокомпонентные полимерные смеси / Под ред. Голда Р.Ф. М.: Химия, 1974. С. 156.
3. Князева Т.Е., Мясникова И.Б., Семчиков Ю.Д. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 8. С. 1360.
4. Рябов С.А., Славницкая Н.Н., Смирнова Л.А., Шерстяных В.И., Голубев А.А., Шуров А.Ф., Семчиков Ю.Д. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 4. С. 759.
5. Князева Т.Е., Карякин Н.В., Рябов С.А., Сысоев А.Н., Семчиков Ю.Д. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 7. С. 1191.
6. Абраменко Ю.М., Абрамзон А.А., Бенинг Г.П., Лещенко Ж.Я. // Коллоид. журн. 1987. Т. 49. № 1. С. 122.
7. Туршатов А.А., Семчиков Ю.Д., Зайцев С.Д., Смирнова Л.А. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 7. С. 1238.
8. Кулезнев В.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 8. С. 1391.
9. Рябов С.А., Славницкая Н.Н., Зверева Е.В., Шуров А.Ф., Семчиков Ю.Д. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 253. № 1. С. 118.

**Compositional Heterogeneity and Properties of the Blends
of Methacrylic Acid Copolymers of with Methacrylic Esters**

T. E. Knyazeva*, I. B. Myasnikova*, V. A. Izvozchikova*,
A. A. Turshatov**, and Yu. D. Semchikov**

*Research Institute of Chemistry, Nizhni Novgorod State University,
pr. Gagarina 23/5, Nizhni Novgorod, 603600 Russia

**Nizhni Novgorod State University,
pr. Gagarina 23, Nizhni Novgorod, 603600 Russia

Abstract—The strength and plasticity of the blends of the butyl acrylate and butyl methacrylate copolymers containing 27–33 mol % methacrylic acid are shown to be markedly controlled by the compositional heterogeneity of the components. The blends containing a compositionally homogeneous butyl methacrylate–methacrylic acid copolymer and 10–50 wt % compositionally heterogeneous butyl acrylate–methacrylic acid copolymer were characterized by the maximum strength, transparency, and specific rheological properties. This behavior is likely to be related to a better compatibility between the components as compared with that in other blends. The compatibility of the copolymers was assessed by studying the optical density of solutions, light transmittance, and density of films and by measuring the specific surface area of the densely packed Langmuir monolayers in the blends.