

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A)IX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 4

1967

УДК 678.01:53

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

В. П. Барabanov, Б. Л. Богданов

В настоящее время установлено [1, 2, 3] существование в растворах полимеров в области умеренных концентраций надмолекулярных образований с вполне определенной степенью упорядоченности в них макромолекул.

Введение в полимерную цепь одно- и двухвалентных металлов способствует более интенсивному процессу структурообразования в растворе, причем в концентрированных растворах эти процессы усиливаются, и раствор представляет собой сложную систему с целым набором различных типов надмолекулярных структур [4, 5, 6].

Структуры, существующие в растворах, могут быть разрушены, причем в зависимости от вида воздействия на систему могут происходить обратимые (тиксотропные) и необратимые изменения (деструкция). Зубов, Липатов, Каневская [7], изучая сдвиговую зависимость вязкости водных растворов полиметакриловой кислоты, показали, что нарастание вязкости при нагревании в концентрированном растворе связано с разворачиванием цепей за счет распада внутримолекулярных связей и с увеличением взаимодействия развернутых цепей друг с другом. Структурные превращения могут происходить также в растворах полимеров и в зависимости от характера взаимодействия полимер-растворитель [8].

Одним из факторов, действующих на систему, является ультразвук. Действие ультразвука на растворы полимеров может быть двояким: происходят изменения, связанные с разрушением или восстановлением надмолекулярных структур, и изменения, связанные с деструкцией молекул полимеров. Обычно одновременно наблюдаются оба эти эффекта [9].

В данной работе выясняется вопрос структурообразования в растворах полиэлектролитов и изменения, происходящие при термическом и ультразвуковом воздействии. Изучалась также сдвиговая зависимость вязкости.

Объектами исследования служили сополимеры метилметакрилата и метакриловой кислоты (ММА — МАК) мольного процентного состава 79—21, MMA — MAK — метакрилата стронция (MMA — MAK — MASr) мольного состава 84,3—14,7—1,0, MMA — MAK — метакрилата бария (MMA — MAK — MABa) мольного состава 79,5 19,4—1,1 и для сравнения был также приготовлен полиметилметакрилат (ПММА).

Метакрилаты бария и стронция готовили путем обменной реакции углекислых солей с метакриловой кислотой. Соли подвергали анализу на двойную связь. Все сополимеры готовили путем блочной сополимеризации тщательно очищенных мономеров. Время гополимеризации — 36 час., температура 40°, инициатор — динитрилазодизомасляной кислоты. Сополимеры дважды переосаждали из ацетон-метанольного раствора цетролейным эфиром. Переосажденные фракции подвергали анализу на содержание кислоты (титрование спиртовым раствором щелочи в диметилформамиде) и металла. Молекулярные веса исследуемых фракций находились в пределах 200—500 тыс. Все исследования проводили в растворах в диметилформамиде. Для измерения вязкости были выбраны три вискозиметра. Один вискозиметр Пинкевич-

ча, два вискозиметра с внутренним разбавлением, причем один из этих вискозиметров приспособлен для измерения вязкости под ультразвуковым воздействием. Особенность его заключается в том, что он имеет баллон с плоским дном, обеспечивающим равномерное распределение ультразвуковой энергии в объеме раствора. Вискозиметр имеет также два капилляра для измерения вязкости под ультразвуковым воздействием в широком интервале концентраций (рис. 1). Концентрация всех растворов сополимеров 6 г/100 мл. Озвучивание производили на ультразвуковой установке УЗГ-1,5 при частоте 23 кгц. Мощность магнитостриктора, определенная калориметрическим методом, оказалась равной 0,9 вт/см².

Сдвиговую зависимость вязкости изучали на стандартном капиллярном вискозиметре АКВ-2. Диаметр капилляра 0,056 см, длина — 114,8 мм. Напряжение сдвига на стенках капилляра до $6 \cdot 10^4$ дин/см².

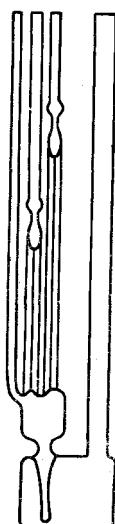


Рис. 1

Рис. 1. Вискозиметр для измерения вязкости в ультразвуковом поле

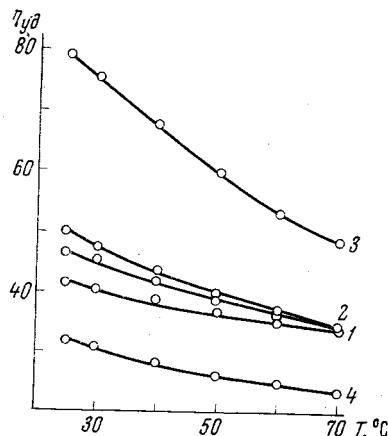


Рис. 2

Рис. 2. Температурная зависимость удельной вязкости растворов сополимеров:

1 — MMA — MAK; 2 — MMA — MAK — MASr; 3 — MMA — MAK — MABA; 4 — PMMA

Ранее было показано, что в растворах сополимеров MMA — MAK и ее солей в диметилформамиде, являющихся полиэлектролитами, при увеличении концентрации до 6 % происходит значительное снижение ионизации [10]. В этом случае характер внутри- и межмолекулярного взаимодействия определяется не величиной заряда, а наличием полярных (кислотных и солевых) групп, способных к образованию дополнительных связей между макромолекулами. Существование этих связей можно наблюдать из представленной на рис. 2 температурной зависимости удельной вязкости растворов сополимеров различного состава. Как видно из расположения кривых, наименьшую вязкость имеет раствор ПММА (кривая 4). Для ПММА образование какого-либо рода межмолекулярных связей маловероятно, поэтому наблюдаемое некоторое снижение вязкости ПММА с увеличением температуры объясняется в основном возрастанием подвижности полимерных цепей и улучшением растворимости.

Введение в полимерную цепь кислотных групп (кривая 1) способствует возникновению определенного рода связей (водородных) между карбоксильными группами. Снижение вязкости с увеличением температуры здесь можно объяснить частичным разрушением этих связей.

В тройных сополимерах наряду с водородными связями между карбоксильными группами возможно образование связей лиофобного характера между солевыми группами, которые являются менее прочными, чем водородные. Это находит свое отражение в более значительном по сравнению с растворами ПММА и сополимера MMA — MAK падением вязкости с уве-

личением температуры. Кроме того, здесь проявляется роль иона металла как структурирующего агента [11].

Для сополимера MMA — MAK — MASr характерно наличие релаксационного эффекта, связанного с замедленным по времени процессом восстановления прежних связей.

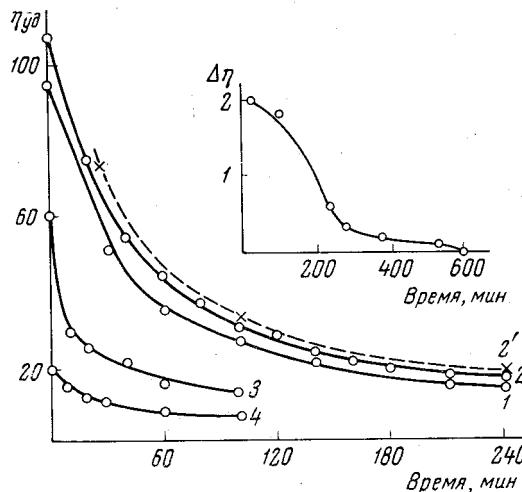


Рис. 3. Изменение удельной вязкости (η_{d}) растворов сополимеров в ультразвуковом поле:

1 — MMA — MAK; 2 — MMA — MAK — MASr; (2' — то же, после 24-часового выдерживания); 3 — MMA — MAK — MABA; 4 — ПММА. Относительное изменение вязкости раствора сополимера $\Delta\eta$ стронция после 24-часового стояния.

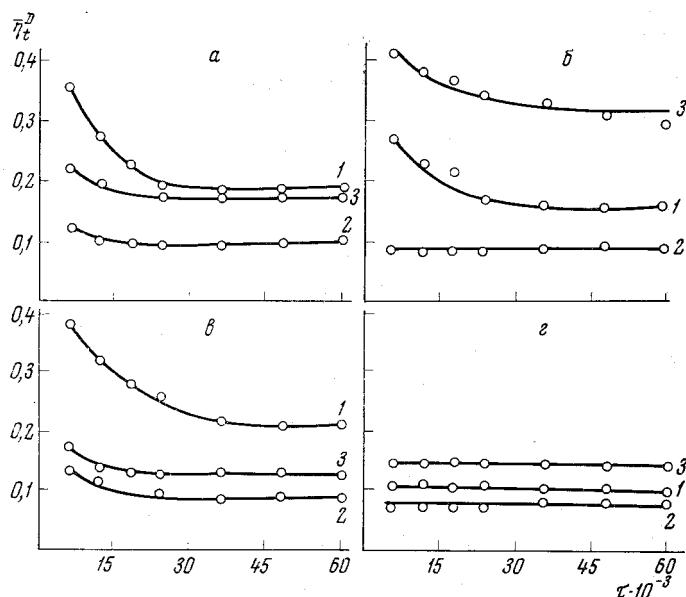


Рис. 4. Сдвиговая зависимость вязкости растворов сополимеров:

α — MMA — MAK; β — MMA — MAK — MASr; γ — MMA — MAK — MABA; ε — ПММА; 1 — 25°; 2 — 70°; 3 — после ультразвука

Наряду с температурными воздействиями было изучено поведение растворов в ультразвуковом поле. Вязкость измеряли тотчас же после озвучивания. На рис. 3 представлены кривые изменения удельной вязко-

сти растворов сополимеров в зависимости от времени ультразвукового облучения. Резкое падение вязкости, происходящее в начале озвучивания, можно объяснить в основном разрушением внутри- и межмолекулярных связей, тогда как медленное плавно затухающее понижение вязкости связано с деструкцией полимера. В связи с этим были определены предельные числа вязкости растворов сополимеров до и после ультразвукового воздействия. Растворителем служил этилацетат.

**Относительное изменение вязкости $[\eta]^*$ растворов
в результате ультразвукового воздействия**

Сополимеры	$[\eta]'$	$[\eta]''$	$\frac{[\eta]'}{[\eta]''} = K$	$\frac{\eta_{уд}''}{\eta_{уд}'} = K_1$	$\frac{K - 100\%}{K_1}$
MMA — MAK	0,83	0,43	1,93	8,5	22,7
MMA — MAK — MA	0,96	0,62	1,55	16,8	9,2
MMA — MAK — MAB	0,52	0,36	1,44	4,5	32
ПММА	0,54	0,34	1,59	1,94	82

* $[\eta]'$ и $\eta_{уд}'$ — до воздействия ультразвука; $[\eta]''$ и $\eta_{уд}''$ — после воздействия ультразвука.

Как видно из таблицы, относительное уменьшение предельного числа вязкости составляет только часть общего снижения вязкости, что говорит о значительном вкладе в наблюдаемый эффект процессов деструкции.

Особое место в этом отношении занимает ПММА, для которого понижение вязкости раствора обусловлено только деструкцией макромолекул. С целью выяснения релаксационного эффекта в растворах с различным временем озвучивания была измерена вязкость после 24 час. выдерживания. Было обнаружено, что длительное воздействие ультразвука полностью устраивает возможность восстановления структур (см. кривую $\Delta\eta$ — время на рис. 3). Были изучены также сдвиговые зависимости вязкости растворов сополимеров при 25, 70° и после ультразвуковой обработки. Изучение сдвиговой зависимости вязкости после ультразвукового воздействия проводили тотчас же, так что временные факторы здесь исключаются. Время ультразвуковой обработки было выбрано так, чтобы происходило почти полное деструктурирование систем. Как видно из рис. 4, а, влияние напряжения сдвига на вязкость раствора ПММА не обнаружено, что можно объяснить отсутствием структурообразования в этом растворе. Растворы двойного и тройного сополимеров после ультразвуковой обработки разрушились. Причем, после термической и ультразвуковой обработок достигается разрушение структур и дополнительное распрямление макромолекул (после ультразвуковой обработки) при значительно меньшем напряжении сдвига, чем без обработки. Ход кривой вязкости при увеличении напряжения сдвига указывает на различный характер изменений в результате термического и ультразвукового воздействия.

Выводы

1. Изучена температурная зависимость вязкости растворов полиметилметакрилата, двойного и тройного сополимеров в диметилформамиде, и обнаружено разрушение надмолекулярных структур, образованных за счет кислотных и солевых групп, при повышении температуры, причем для тройных сополимеров как наиболее структурированных изменение вязкости наибольшее.

2. Показаны возможность разрушения надмолекулярных структур в ультразвуковом поле и преимущественная роль в изменении вязкости рас-

тволов процессов деструктурирования, происходящих в результате ультразвукового воздействия. Обнаружено, что для полиметилметакрилата наблюдаются изменения, связанные только с деструкцией молекул полимера.

Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
31 XII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, А. И. Китайгородский, Колloidн. ж., **19**, 131, 1957.
2. В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, Х. Вергин, Докл. АН СССР, **122**, 97, 1958.
3. В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, Колloidн. ж., **19**, 133, 1957.
4. Н. Ф. Прошлякова, П. И. Зубов, В. А. Каргин, Колloidн. ж., **20**, 202, 1958.
5. Н. Ф. Прошлякова, П. И. Зубов, В. А. Каргин, Колloidн. ж., **20**, 199, 1958.
6. Ю. С. Липатов, Н. Ф. Прошлякова, Успехи химии, **30**, 517, 1961.
7. П. И. Зубов, Ю. С. Липатов, Е. А. Каневская, Докл. АН СССР, **141**, 387, 1961.
8. В. Г. Алдошин, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., **4**, 116, 1962.
9. Применение ультраакустики к исследованию вещества, X, изд. Моск. обл. пед. ин-та, Москва, 1960.
10. В. П. Барабанов, Б. Л. Богданов, Тр. Казанского химико-технологического ин-та, **34**, 115, 1965.
11. С. М. Кочергин, В. П. Барабанов, Б. Л. Богданов, Тр. Казанского химико-технологического ин-та, **30**, 277, 1962.

STRUCTURE RISING IN NONAQUEOUS SOLUTIONS OF POLYELECTROLITES

V. P. Barabanov, B. L. Bogdanov

Summary

Temperature dependence of concentrated solutions viscosity of polymethylmethacrylate copolymer with methymethacrylate-methacrylic acid, methylmethacrylate, methacrylic acid and strontium methacrylate, ones of methylmethacrylate, methacrylic acid and barium methacrylate copolymers dimethyl formamide has been studied. At temperature rise the degradation of supermolecular structures due to salt acidic groups being the highest for triple copolymers as the most structurated has been observed. It has been demonstrated degradation of supermolecular structures in ultrasonic field. At prolonged ultrasonic treatment degradation of the macromolecules develops. For polymethylmethacrylate the changes related only to macromolecules degradation are observed. The study of shear dependence of viscosity indicates the different character of structure changes in the result of thermal and ultrasonic treatment.