

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1974

Том (A) XVI

№ 2

УДК 541.64:535.557:547 (391.4+538.141)

ДИНАМИЧЕСКОЕ ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ
И ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ СОПОЛИМЕРА СТИРОЛА
С МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ И ИОНОМЕРОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

*Ю. В. Ревизский, Ю. Б. Монаков, В. П. Будтов,
С. Р. Рафиков*

Исследованы вязкость и динамическое двойное лучепреломление в потоке сополимера стирола с метакриловой кислотой (8:2) и иономеров на его основе с различными степенями нейтрализации ионами натрия при температуре 30° в диметилформамиде, в диметилформамиде с добавками NaI, в бромоформе и в бромоформе с добавками диметилформамида. Показано, что величина термодинамической жесткости незначительно меняется при переходе от сополимера к иономерам и несколько больше соответствующей величины для полистирола.

Свойства нейтрализованных сополимеров α -олефинов и винильных производных с непредельными кислотами (иономеров) в основном определяются взаимодействием ионизированных карбоксильных групп и свободных катионов металлов [1].

Представляло интерес изучить методами динамического двойного лучепреломления в потоке (ДДЛП) и вискозиметрии сополимер стирола с метакриловой кислотой и иономеры на его основе с разной степенью нейтрализации карбоксильных групп в различных растворителях.

Экспериментальная часть

Образцы сополимера были синтезированы по известной методике [2]. Нефракционированные образцы статистического сополимера стирола с метакриловой кислотой (8:2) и иономеры со степенями нейтрализации едким натром x от 10 до 90% изучали в диметилформамиде (ДМФА), бромоформе, бромоформе с добавками ДМФА, диоксана и в смесях ДМФА и диоксана с NaI и пиридином соответственно. Инкременты показателей преломления растворов иономеров имели значения 0,150; 0,163 и 0,148 для сополимера, иономера (30%) и иономера (60%) в ДМФА соответственно. Характеристические вязкости сополимеров определяли в вискозиметре [3] при $30 \pm 0,1^\circ$.

Величины ДДЛП Δn измеряли в титановом трехсанитметровом приборе с внутренним ротором на установке, описанной в [4]. Для изученных растворов величины Δn линейно изменялись с ростом градиента скорости g ($сек^{-1}$). Знак Δn для растворов сополимеров в ДМФА и в 0,06 н. NaI в ДМФА с ростом концентрации раствора изменялся с плюса на минус. В остальных растворителях величина Δn была отрицательной для всех концентраций. Изучали также зависимость угла ориентации χ^0 от g для растворов сополимера и иономеров в разных растворителях.

Обсуждение результатов

Иономеры с $x > 30\%$ в бромоформе не растворились.

Сложный характер зависимостей $[\eta]$ от x для растворов полимеров в бромоформе с добавками ДМФА (рис. 1) определяется тем, что сополимер и иономеры растворяются благодаря избирательной сольватации стироль-

ных звеньев сополимера бромоформом и образованию водородных связей карбоксильных групп с ДМФА.

Ход кривой $[\eta]=f(x)$ для растворов сополимеров в 0,06 н. NaI в ДМФА коррелирует с ходом кривых для тех же полимеров в смешанных растворителях (суммарное уменьшение $[\eta]$ с ростом x). Поведение макромолекул иономеров в растворе в значительной мере определяется различным характером взаимодействия солевых и кислотных групп с растворителем, а также возможным образованием молекулярных ассоциатов, как это наблюдалось для сополимеров стирола с малеиновой кислотой [5] и стирола с винилпирролидоном [6].

Значения средневесовых молекулярных весов $M_w \cdot 10^6$, измеренные аналогично [2], в тетрагидрофуране оказались равными 0,72;

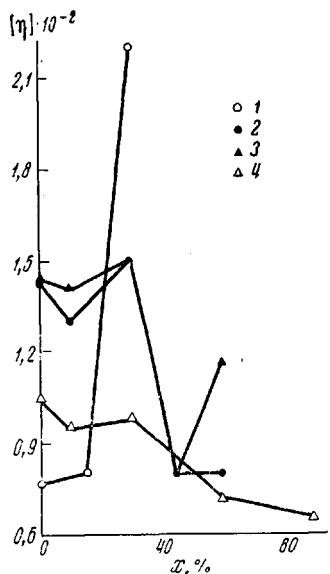


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость $[\eta]=f(x)$ для сополимера и иономеров в растворителях:
1 — бромоформ, 2 — бромоформ + 4,5 вес. % ДМФА, 3 — бромоформ + 9,65 вес. % ДМФА,
4 — 0,06 н. NaI в ДМФА

Рис. 2. Зависимость $[\Delta n/g(\eta - \eta_0)]_{g \rightarrow 0} = f(c)$ от c для сополимера и иономеров в разных растворителях:

а: 1, 1', 1'' — бромоформ, 2, 2' — бромоформ + 4,5 вес. % ДМФА, 3, 3', 3'' — бромоформ + 9,65 вес. % ДМФА; $x, \% = 0 (1, 3''), 30 (1', 2'), 15 (1''), 60 (2, 3'), 45 (3)$; б: 1 — ДМФА, 2 — 0,06 н. NaI в ДМФА; 3 — диоксан, 4 (○) — диоксан + 1 вес. % пиридин; $x, \% = 0 (3, 4)$, 2' (\times), (1), 30 (2'', 1''), 60 (2'', 1''), 90 (2, 1')

1,08 и 1,08, в диоксане — 0,75, в 0,06 н. NaI в ДМФА — 0,80, 1,01 и 1,10 соответственно для сополимера, иономера (30%) и иономера (60%), что показывает отсутствие ассоциатов в данных растворителях.

Для растворов сополимера в бромоформе, содержащих 9,65 вес. % ДМФА, для четырех концентраций была получена единная прямолинейная зависимость $\operatorname{tg} 2\alpha$ от $g\eta_{ud}/c$, где $\alpha=45^\circ-\chi$, величина $a=(\operatorname{tg} 2\alpha RT/g\eta_0 M \frac{\eta_{ud}}{c})_{g \rightarrow 0}=1$. Значения $a=0,1-0,2$ характерны для кинетически гибких клубков, а значения $a=1,4-2,0$ — для кинетически жестких гауссовых клубков [7]. Для остальных растворов иономеров в разных растворителях были получены зависимости $\chi=f(g)$, характерные для молекуляр-

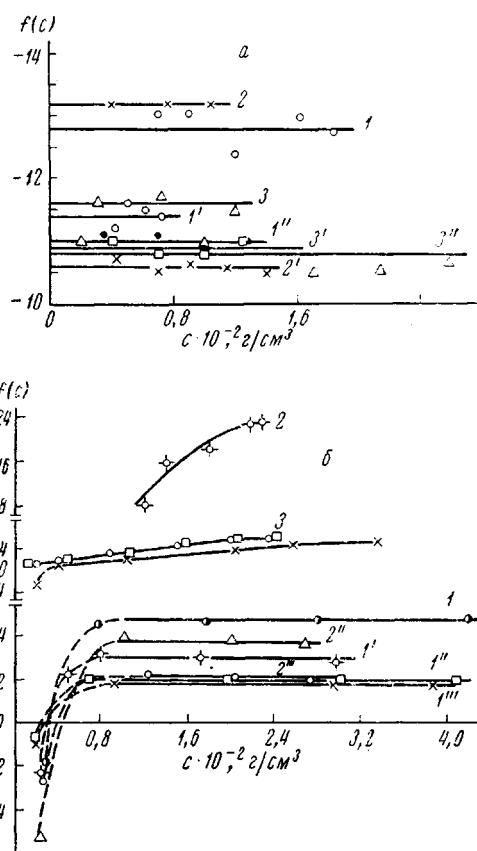


Рис. 2

Некоторые характеристические величины для образцов сополимера стирола с МАК (8 : 2) и иономеров на его основе в разных растворителях

x, %	Растворитель	$[n]_f/[n] \cdot 10^{10}$		S_{f_3}
		вычислено	найдено	
0	ДМФА	18,3	8,0	17,2
	0,06 н. NaI в ДМФА	21,9	7,4	16,3
	Диоксан	15,4	6,5	12,5
	Диоксан + 1 вес.% пиридина	17,0	6,7	12,6
30	ДМФА	—	9,2	15,5
	0,06 н. NaI в ДМФА	44,2	8,8	15,2
60	ДМФА	—	8,9	18,0
	0,06 н. NaI в ДМФА	49,7	7,2	15,0

ных растворов полимеров. Исходя из этого, при интерпретации экспериментальных данных были использованы результаты теоретических расчетов [8], в которых не учитывается возникновение агрегатов.

Собственную поляризуемость сегмента сополимера и иономеров $\Delta\alpha = \alpha_1 - \alpha_2$ определяли в бромоформе и в бромоформе с добавками ДМФА, где величины $dn/dc \approx 0$ [9]. Величины $\Delta\alpha$ вычисляли из соотношения [8]

$$\left[\frac{\Delta n}{g(\eta - \eta_0)} \right]_e = \frac{4\pi}{45kT} \frac{(n_s^2 + 2)^2}{n_s} (\alpha_1 - \alpha_2),$$

используя экспериментально найденные значения $\left[\frac{\Delta n}{g(\eta - \eta_0)} \right]_e$ (рис. 2, a),

где η — вязкость раствора, η_0 — вязкость растворителя. Хотя с ростом x и добавлением ДМФА наблюдаются изменения $\Delta\alpha$, они лежат в пределах $\pm 10\%$ (вертикальная линия справа на рис. 3 указывает погрешность эксперимента). Величины $\Delta\alpha$ для сополимера и иономеров (вплоть до $x=60\%$) практически совпадают с величиной $\Delta\alpha = -145 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ для атактического полистирола [8], что свидетельствует о близости конформаций этих полимеров.

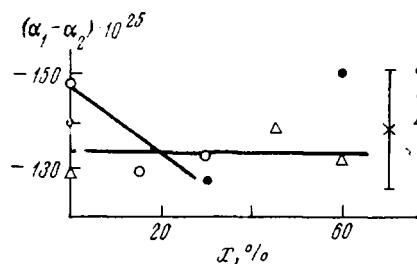


Рис. 3. Зависимость $(\alpha_1 - \alpha_2) = f(x)$ для сополимера и иономеров в растворителях:

1 — бромоформ, 2 — бромоформ + 4,5 вес. % ДМФА, 3 — бромоформ + 9,65 вес. % ДМФА

ты, обусловленные эффектами микроДМФА, макроформами соответственно.

По формулам [8] были рассчитаны величины $[n]/[\eta]$ (таблица). Расчетные значения $[n]/[\eta] = (16-50) \cdot 10^{-10}$ превышают по абсолютной величине значения $[n]/[\eta] = -(10,6-13,2) \cdot 10^{-10}$ (рис. 2, a), что подтверждается экспериментальными данными о перемене знака Δn (рис. 2, б).

$$\frac{[n]}{[\eta]} = \frac{[n]_l}{[\eta]} + \frac{[n]_{fs}}{[\eta]} + \frac{[n]_f}{[\eta]}$$

где $[n]_{fs}/[\eta]$ и $[n]_f/[\eta]$ — компонен-

Отсутствие концентрационной зависимости $[\Delta n/g(\eta - \eta_0)]_{g \rightarrow 0}$ в области концентраций $c > 1 \cdot 10^{-2} \text{ г}/\text{см}^3$ (рис. 2, б) свидетельствует о незначительности величины эффекта макроформы в данной области концентраций, что независимо подтверждается значениями $c[\eta] > 1$ [10]. В то же время величины $[\Delta n/g(\eta - \eta_0)]_{g \rightarrow 0}$ отличаются от таковых в бромоформе (рис. 2, а), что подтверждает значительный вклад эффекта микроформы в величину $[n]/[\eta]$. Экспериментальные значения величин $[n]_{fs}/[\eta]$ определяли аналогично [8] (таблица). Из полученных значений $[n]_{fs}/[\eta]$ по формулам [8] были вычислены значения S_{fs} для сополимера и иономеров (таблица). Значения S_{fs} близки к значениям S для сополимера [2]. Сопоставление величин S_{fs} для сополимера и иономеров позволяет считать, что частичная замена карбоксильных групп в полимерной цепи на солевые практически не меняет термодинамическую жесткость иономеров $x = 60\%$.

Институт химии
Башкирского филиала АН СССР

Поступила в редакцию
19 VI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. R. W. Rees, D. J. Vaughan, *Polymer Preprints*, 6, 287, 296, 1965.
2. С. Р. Рафиков, Ю. Б. Монаков, Н. В. Дувакина, Н. Г. Марина, В. П. Будтов, Н. Х. Минченкова, А. М. Шакирова, Высокомолек. соед., Б15, 807, 1973.
3. С. Р. Рафиков, Высокомолек. соед., 1, 1558, 1959.
4. Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, Ж. теорет. физики, 25, 448, 1955.
5. J. Kjerrerg, J. Polymer Sci., A2, 5239, 1964.
6. В. Е. Эскин, О. З. Короткина, Высокомолек. соед., А12, 2216, 1970.
7. В. Н. Цветков, В. П. Будтов, Высокомолек. соед., 6, 17, 1209, 1964.
8. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
9. Э. В. Фрисман, М. А. Сибилева, А. В. Красноперова, Высокомолек. соед., 1, 597, 1959.
10. В. П. Будтов, Высокомолек. соед., А9, 1511, 1967.