

УДК 541.64:539.2:547(538.141+391)

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ
ЦИНКОВЫХ И КАЛЬЦИЕВЫХ СОЛЕЙ СОПОЛИМЕРА СТИРОЛА
С МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ****С. Р. Рафигов, Ю. В. Ревизский, Ю. Б. Монаков,
В. П. Будтов**

Методами вискозиметрии и динамического двойного лучепреломления исследовано поведение Zn- и Ca-иономеров в ДМФ и бромформе с добавкой ДМФ. Установлено, что растворы цинковых солей являются молекулярно-дисперсными, в то время как макромолекулы Ca-иономеров образуют в растворах стержневидные ассоциаты с высокой степенью упорядоченности.

Сополимеры, содержащие ионогенные группы, известны давно и находят широкое практическое применение (карбоксилатные стекла, каучуки и т. п.). Особый интерес представляют так называемые иономеры — тройные сополимеры α -олефинов или винильных мономеров с непредельными кислотами и их солями, сочетание ионов в которых с органическими макромолекулами приводит к материалам с уникальным комплексом свойств. В растворах таких солей наряду с водородными связями возникают различного рода дополнительные взаимодействия (ионные, квадрупольные и др.), ухудшающие растворимость иономеров [1, 2]. Ранее было показано, что растворы натриевых солей статистического сополимера стирола с метакриловой кислотой (МАК) (8 : 2) являются молекулярно-дисперсными [3].

В данном сообщении приводятся результаты исследования методами вискозиметрии и динамического двойного лучепреломления растворов цинковых и кальциевых солей сополимера стирола с МАК.

Образцы сополимера стирола с МАК (8 : 2) и его солей были получены по методикам, описанным в работе [4]. Фракционирование исходного сополимера показало, что он был однороден по составу и имел узкое ММР ($M_w/M_n=1,2$). Были исследованы растворы сополимера и иономеров со степенями замещения водорода в карбоксильных группах X ионами кальция и цинка на 30, 60 и 90% (Ca-X и Zn-X соответственно) при $30 \pm 0,05^\circ$. Измеренные методом светорассеяния в 0,05 M растворе NaI в ДМФ для сополимера Ca-30 и Zn-30 $M \cdot 10^{-4} = 65, 64$ и 66 соответственно. Вязкости разбавленных растворов измеряли в вискозиметре с висязим уровнем со временем истечения растворителей более 100 сек. Двойное лучепреломление в потоке (ДЛП) было измерено в титановом трехсантиметровом приборе с внутренним ротором с шириной зазора 0,075 см на установке, описанной в [5]. Для растворов Zn-иономеров наблюдали линейную зависимость ДЛП Δn от градиента скорости g (сек⁻¹) в области g до 1500 сек⁻¹ (рис. 1). В бромформе + 5% ДМФ Δn отрицательно во всей области изученных концентраций, в ДМФ обнаружено изменение знака Δn с ростом концентрации раствора (рис. 2). Ca-иономеры в бромформе с добавкой ДМФ не растворялись, поэтому ДЛП изучали в ДМФ. Значения Δn для этих растворов были положительны по знаку и стремились к насыщению с ростом g (рис. 3). На рис. 4 и 5 представлены зависимости углов ориентации χ от градиента скорости иономеров в ДМФ.

Растворы Zn-иономеров. При обсуждении экспериментальных данных по растворам Zn-иономеров (как и ранее для растворов Na-иономеров [3])

необходимо учитывать ограниченную растворимость исходного сополимера и понижение ее с ростом содержания металла [6]. В связи с этим можно ожидать появления специфических эффектов, связанных с ассоциацией макромолекул. Однако близкие значения измеренных молекулярных масс сополимера и Zn-иономеров в различных растворителях и экспериментальные зависимости Δn и χ от g (рис. 1 и 4), характерные для молекулярных растворов полимеров, позволяли интерпретировать полученные

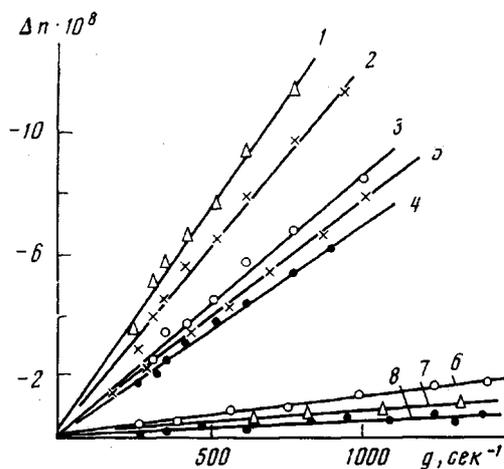


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость Δn от g в растворе бромоформ + 5% ДМФ (1-4) и ДМФ (5-8) для сополимера (2, 5), Zn-30 (3, 6), Zn-60 (1, 7) и Zn-90 (4, 8)

Концентрации растворов, г/дл: 1 — 2,06; 2 — 2,10; 3 — 2,06; 4 — 1,56; 5 — 4,2; 6 — 3,1; 7 — 4,1 и 8 — 2,7

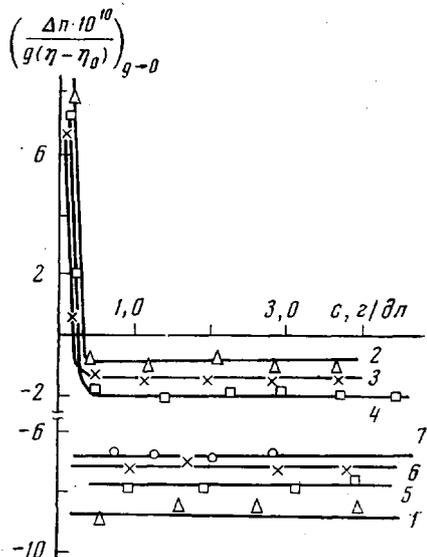


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость $(\Delta n/g(\eta-\eta_0))_{g \rightarrow 0} = f(c)$ Zn-иономеров в ДМФ (2-4), бромоформ + 5% ДМФ (1, 5-7): 1 — для сополимера, 2, 5 — Zn-30, 3, 6 — Zn-60, 4, 7 — Zn-90

результаты с использованием теорий, разработанных для гауссовых цепных молекул [7]. Измерение углов ориентации Zn-иономеров позволяет определить время релаксации ДЛП τ

$$\tau = (tg 2\varphi/g)_{g \rightarrow 0} \quad (1)$$

Величину τ рассчитывали экстраполяцией $g \rightarrow 0$ значений $(tg 2\varphi/g) = f(g^2)$ [8]. Используя значения молекулярных масс иономеров и вязкости растворов, определяли величину

$$a = \frac{\tau RT}{M \eta_0 \eta_{уд}/c}, \quad (2)$$

где η_0 — вязкость растворителя, $\eta_{уд}/c$ — приведенная вязкость. Для идеально гибких цепных молекул $a=0,2$, для кинетически жестких — $a=1,4$ [8, 9] и не зависит от концентрации [7]. Исходный сополимер имеет значения $a=1$, что близко к значениям a для кинетически жестких клубков. Значения a для Zn-иономеров (табл. 1) также указывают на большую кинетическую жесткость. Для растворов Zn-30, так же как и для сополимера, a не зависит от концентрации (в области $c=3-4,2$ г/дл). Однако для растворов Zn-60 и -90 наблюдается рост значений a в 2-5 раз в той же области концентраций, что, вероятно, свидетельствует о появлении ассоциатов. Это подтверждает известную высокую чувствительность величины τ к полидисперсности частиц по массам [7].

Значение Δn в бромформе +5% ДМФ определяется собственной анизотропией молекул $dn/dc \approx 0$, поэтому в этом растворителе анизотропия сегмента цепи $\Delta\alpha = \alpha_1 - \alpha_2$, рассчитанная по соотношению [7]

$$\left(\frac{\Delta n}{g(\eta - \eta_0)}\right)_{g \rightarrow 0} = \frac{4\pi}{45kT} \frac{(n_s^2 + 2)^2}{n_s} (\alpha_1 - \alpha_2) = \frac{[n]_e}{[\eta]}, \quad (3)$$

оказалась равной $(-125, -110, -118$ и $-124) \cdot 10^{-25}$ см³ для сополимера Zn-30, -60 и -90 соответственно, т. е. в пределах погрешности эксперимен-

Таблица 1

Некоторые характеристические величины цинковых солей сополимера в ДМФ
($c = 3,5$ г/д.л.)

Иономер	[η], д.л./г	dn/dc , мл/г	$([n]_{fs}/[\eta]) \cdot 10^{10}$, см·сек ² /г		S_{fs}	$\tau \cdot 10^4$, сек.	α
			найдено	вычислено			
Сополимер	1,40	0,145	5,8	18	13	—	1,0
Zn-30	1,28	0,156	7,4	32	13	2,5	1,4
Zn-60	1,01	0,154	8,3	39	14	2,1	1,2
Zn-90	0,81	0,159	9,6	48	15	1,6	0,8

та величины анизотропии сегмента сополимера и иономеров совпадают. ДЛП в потоке для растворов Zn-иономеров в другом растворителе — ДМФ — обусловлено суммой эффектов собственной анизотропии $[n]_e$, эффектом микроформы $[n]_{fs}$ и эффектом макроформы $[n]_f$ [7]

$$\left(\frac{\Delta n}{g(\eta - \eta_0)}\right)_{g \rightarrow 0} \equiv \frac{[n]}{[\eta]} = \frac{[n]_e}{[\eta]} + \frac{[n]_{fs}}{[\eta]} + \frac{[n]_f}{[\eta]} \quad (4)$$

Второе и третье слагаемые даются соотношениями

$$\frac{[n]_{fs}}{[\eta]} = \frac{\bar{v}(n_s^2 + 2)^2(n_k^2 - n_s^2)M_0S_{fs}}{180\pi RTn_s^3}(L_2 - L_1)_s \quad (5)$$

$$\frac{[n]_f}{[\eta]} = \frac{\bar{v}^2 0,058\Phi(n_s^2 + 2)^2(n_k^2 - n_s^2)^2 M}{\pi N_A RT n_s^3} \frac{M}{[\eta]}, \quad (6)$$

где n_k и n_s — показатели преломления полимера и растворителя соответственно, M_0 — средняя молекулярная масса повторяющегося звена; $(L_2 - L_1)_s$ — известная функция осевого соотношения сегмента, равная 2π ; \bar{v} — удельный парциальный объем полимера; $\Phi = 2,8 \cdot 10^{21}$ моль⁻¹ — константа Флори; S_{fs} — число мономерных звеньев, входящих в сегмент Куна; M — молекулярная масса полимера, $[\eta]$ — характеристическая вязкость. Как и в предыдущей работе [3], в области малых концентраций была обнаружена перемена знака ДЛП (рис. 2), свидетельствующая о значительном вкладе величины эффекта формы макромолекул в общее значение эффекта в ДМФ*. Действительно, расчетные значения $[n]/[\eta] \approx (30-50) \cdot 10^{-10}$ значительно превышают $[n]_e/[\eta] = -(8-11) \cdot 10^{-10}$, обусловленное собственной анизотропией цепи. По значениям $[n]_{fs}/[\eta]$, определенным аналогично [3], было рассчитано число мономерных звеньев, входящих в сегмент Куна для Zn-иономеров (табл. 1). Сравнение значений S_{fs} для сополимера и Zn-иономеров, а также независимость $\Delta\alpha$ от степени замещения свидетельствуют, что замена карбоксильных групп на солевые не оказывает значительного влияния на термодинамическую гибкость макроцепей. Аналогичный вывод для Na-иономеров был сделан нами ранее [3]. Наблюдаемые уменьшения характеристических вязкостей Zn-иономеров с увеличением содержания катиона в ДМФ (табл. 1) можно объяснить уменьше-

* В этой области концентраций Δn были измерены с точностью $\pm 50\%$.

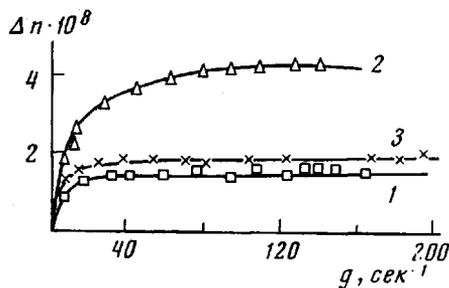


Рис. 3

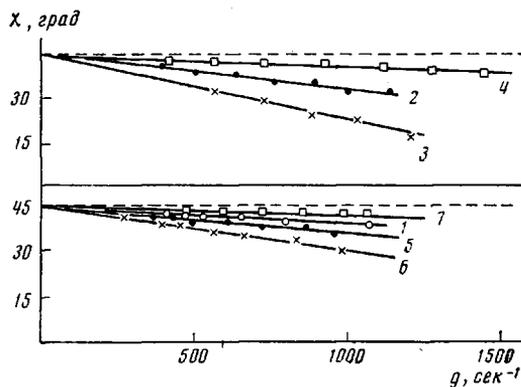


Рис. 4

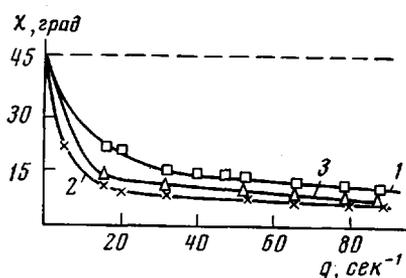


Рис. 5

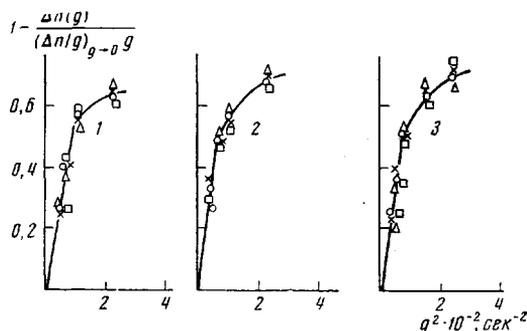


Рис. 6

Рис. 3. Зависимость Δn от g для растворов Са-30 (1), Са-60 (2) и Са-90 (3) в ДМФ
Концентрация растворов, г/дл: 1 — 0,82; 2 — 0,99; 3 — 0,52

Рис. 4. Зависимость углов ориентации χ от g в растворе бромформ + 5% ДМФ (1, 5-7) и ДМФ (2-4) сополимера (1), Zn-30 (2, 5), Zn-60 (3, 6) и Zn-90 (4, 7)
Концентрация растворов, г/дл: 1 — 2,06; 2 — 4,24; 3, 4 — 4,04; 5, 6 — 2,06; 7 — 1,55

Рис. 5. Зависимость углов ориентации χ от градиента скорости g растворов Са-30 (1), Са-60 (2) и Са-90 (3) в ДМФ
Концентрация растворов, г/дл: 1 — 1,59; 2 — 1,35; 3 — 1,10

Рис. 6. Зависимость $1 - \Delta n(g)/(\Delta n/g)_{g \rightarrow 0}g = f(g^2)$ для растворов Са-30 (1); Са-60 (2) и Са-90 (3) (точки — различные концентрации растворов)

нием гидродинамического объема макромолекул в связи с ухудшением качества растворителя, так как ДМФ не растворяет солевые группы иономеров.

Таким образом, проведенное исследование показало, что наблюдаемые изменения свойств растворов Zn-иономеров можно объяснить с помощью теоретических положений молекулярно-дисперсных растворов гауссовых цепных молекул.

Растворы Са-иономеров показывают совершенно иные закономерности по сравнению с растворами Zn-иономеров. Уже в области малых g (10–100 сек⁻¹) значения Δn и χ достигают стационарных (рис. 3 и 5), что характерно для растворов жестких анизодиаметричных частиц [7]. Для таких растворов Δn равно [10]:

$$\begin{aligned} \Delta n &= \frac{2\pi N_{Ac}}{n_s} \cdot \frac{\gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp}}{M_r} f(g, \tau, p) = \\ &= \frac{4\pi N_{Ac}}{5n_s M_r} (\gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp}) g \tau b \left[1 - \frac{g^2 \tau^2}{2} \left(1 + \frac{6b}{35} \right) + \dots \right], \end{aligned} \quad (8)$$

где $(\gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp})$ — анизотропия поляризуемости растворенной частицы; $f(g, \tau, p)$ — механический фактор ориентации, являющийся функцией градиента скорости, времени релаксации и отношения p -осей эквивалентного эллипсоида, $b = (p^2 - 1)/(p^2 + 1)$. При $g\tau > 1$ функции $f(g, \tau, p)$, а следовательно, и Δn стремятся к насыщению. Измерение углов ориентации в области малых g , для подобных систем затруднительно из-за малого значения Δn , поэтому нельзя рассчитывать τ по соотношению (1). Одним из нас была предложена методика определения τ по зависимости $\Delta n(g)$ [11]. Действительно, при $p > 10$ сомножитель $(1 + 6b/35) \approx 1$, и тогда

$$\tau = \sqrt{2 \left(\frac{\Delta n / (\Delta n/g)_{g \rightarrow 0}}{g^2} \right)_{g \rightarrow 0}} \quad (9)$$

На рис. 6 приведены типичные кривые зависимости $1 - \Delta n / (\Delta n/g)_{g \rightarrow 0} = f(g^2)$ для растворов Са-иономеров. По наклону кривых можно определить,

Таблица 2

Некоторые характеристические параметры кальциевых солей сополимера в ДМФ

Иономер	$[\eta], \text{дл}/\text{г}$	$dn/dc, \text{мл}/\text{г}$	$\tau, \text{сек.}$	$M \cdot 10^{-3}$	p	$\tau \cdot 10^{-2}, \text{А}$	$\Delta g = (g_{\parallel} - g_{\perp}) \cdot 10^4$ (найденно)
Са-30	0,92	0,170	0,10	3,5	40	6,5	2,3
Са-60	0,50	0,169	0,13	8,6	30	9,6	3,7
Са-90	0,51	0,161	0,14	9,2	31	9,7	4,8

что $\tau = 0,1$ сек. (табл. 2) и в пределах погрешности не зависит от концентрации полимера. Для τ и $[\eta]$ жестких анизодиаметрических частиц существует соотношение [7]

$$\tau = (M_r [\eta] \eta_0 / RT) 1/F(p), \quad (10)$$

где $F(p)$ — табулированная функция, причем при $10 < p < \infty$ значения $F(p)$ изменяются от 1 до 0,8. Приняв величину $F(p) = 0,8$, можно определить молекулярную массу частиц M_r (табл. 2). Эта оценка показывает, что в агрегатах Са-иономеров содержится $\sim (3-9) \cdot 10^3$ макромолекул (при средней массе одной макроцепи 10^6). В табл. 2 помещены также значения p ($p > 10$) и поперечника частицы r для эллипсоида вращения, определенные по формуле

$$[\eta] \cong \bar{v} \frac{4p^2}{15 \ln 2p}, \quad (11)$$

$$r = (6M_r / \pi N_A p)^{1/2} \quad (12)$$

Для жестких анизодиаметрических частиц ($p > 10$) можно определить и удельную анизотропию поляризуемости $(g_{\parallel} - g_{\perp})$ [10]

$$\Delta g = g_{\parallel} - g_{\perp} = \frac{\gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp}}{\bar{v} M} N_A = \Delta g_i + \Delta g_f = \frac{n_{\parallel}^2 - n_{\perp}^2}{4\pi} + \frac{(dn/dc)^2}{\bar{v}^2 2\pi}, \quad (13)$$

где n_{\parallel} и n_{\perp} — показатели преломления частицы, Δg_i и Δg_f — удельные собственная анизотропия поляризуемости и анизотропия поляризуемости формы. Значения $g_{\parallel} - g_{\perp}$ при $p > 10$ определяли из соотношения $\left(\frac{\Delta n}{g\tau} \right)_{g \rightarrow 0} = \frac{4\pi}{5n_s} \bar{v} (g_{\parallel} - g_{\perp})$ (табл. 2). Значения $\Delta g_f = (1/2\pi \bar{v}^2) (dn/dc)^2 \approx (4-5) \cdot 10^{-3}$, т. е. в 10^3 раз больше экспериментально определяемого Δg . Это означает, что такое большое значение Δg_f практически полностью компенсируется большой отрицательной величиной $\Delta g_i \approx -(4-5) \cdot 10^{-3}$. Таким образом, от-

рицательный знак собственной удельной анизотропии ассоциатов Са-иономеров (как и собственной анизотропии сополимера) свидетельствует о том, что молекулы иономеров упакованы таким образом, что их длинные оси параллельны оси наибольшей протяженности агрегата.

Величину Δg_i можно также и рассчитать, допуская, что в ассоциате сегменты макромолекул расположены параллельно [11]

$$\Delta g_i^{\text{теор}} \cong \Delta \gamma_i N_A / \bar{v} S M_0, \quad (14)$$

где $\Delta \gamma_i$ — анизотропия сегмента макромолекулы. Полученные значения $\Delta g_i^{\text{теор}} \cong -6 \cdot 10^{-3}$ близки к экспериментально определенным $\Delta g_i \cong -(4-5) \cdot 10^{-3}$, что свидетельствует о практически идеальной упорядоченности элементов макромолекул в ассоциатах Са-иономеров. Необходимо отметить, что с ростом степени замещения увеличиваются как Δg , так и предельное значение $\Delta n = f(g > 100 \text{ сек}^{-1})$. Поскольку Δg_i зависит только от dn/dc и меняется незначительно, то увеличение Δg , вероятно, связано с уменьшением $|\Delta g_i|$ с ростом содержания катионов кальция. Такое различие в свойствах цинковых и кальциевых иономеров, по-видимому, можно связать с различными ионными радиусами сольватированных катионов.

Институт химии
Башкирского филиала АН СССР

Поступила в редакцию
25 VII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. N. Z. Erdi, H. Morawetz, J. Colloid. Sci., 19, 708, 1964.
2. W. Scone, B. Vollmert, Angew. Makromolek. Chemie, 13, 23, 1970.
3. Ю. В. Ревизский, Ю. Б. Монаков, В. П. Будтов, С. Р. Рафиков, Высокомолек. соед., А16, 398, 1974.
4. С. Р. Рафиков, Ю. Б. Монаков, И. А. ИONOва, Г. П. Гладышев, А. А. Андрусенко, О. А. Пономарев, А. И. Воробьева, А. А. Берг, Л. Ф. Антонова, Э. И. Аблякимов, М. Ф. Сисин, А. А. Смородин, Высокомолек. соед., А15, 1974, 1973.
5. Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, Ж. теорет. физики, 25, 448, 1955.
6. Ю. В. Ревизский, Ю. Б. Монаков, Н. Г. Марина, Н. В. Дувакина, В. П. Будтов, Н. Х. Минченкова, Тезисы докладов Всесоюзной 18-й конференции по высокомолекулярным соединениям, Казань, 1973, стр. 154.
7. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
8. В. П. Будтов, Вестник ЛГУ, Физика и химия, 1966, вып. 1, 47.
9. В. П. Будтов, Высокомолек. соед., А12, 1355, 1970.
10. A. Peterlin, H. Stuart, J. Phys. Chem., 112, 129, 1939.
11. В. П. Будтов, Н. А. Домничева, Н. Е. Язвина, Коллоидн. ж., 35, 451, 1973.