

УДК 541.64:539.55:532.77

**ВЯЗКОУПРУГИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРОВ ИОНОМЕРОВ
НА ОСНОВЕ ПОЛИСТИРОЛА****Панов Ю. Н.**

Изучены зависимости динамического модуля упругости растворов сополимеров стирола и акриловой кислоты в частично нейтрализованной форме в диметилфталате от температуры, частоты, концентрации полимера и состава полимера. Установлено, что в существующих системах возможно возникновение сетки взаимодействий солевых групп, наложенной на сетку переплетений макромолекулярных цепей. Применение принципа температурно-временной суперпозиции и концентрационного приведения позволило получить единую обобщенную частотную зависимость динамического модуля для всех растворов. Этот факт свидетельствует в пользу реологического подобия различных физических сеток, основанного на общности их релаксационной природы. На основании полученных результатов можно заключить, что в концентрированном растворе полимерные цепи взаимно ограничивают подвижность звеньев, но не образуют большого числа переплетений цепей.

Присутствие в цепи макромолекулы группы, способных в определенных условиях к избирательным взаимодействиям, придает особый комплекс свойств как расплавам [1], так и растворам [2, 3] этих полимеров. Наиболее характерными представителями систем с избирательными взаимодействиями являются растворы статистических сополимеров стирола или метилметакрилата с кислотами акрилового ряда в растворителях, не способных конкурировать с полимерными звеньями за водородные связи.

В разбавленных растворах в такой системе водородные связи возникают между звеньями одной полимерной цепи, приводя к заметному уменьшению гидродинамического объема макромолекулы [2]. В концентрированном растворе звенья полимерной цепи теряют свою индивидуальность, и вследствие этого становится существенно более вероятным образование связей между звеньями различных макромолекул. Это приводит к повышению, например, вязкости растворов, а также теплоты активации их вязкого течения. Регулирование эффекта может быть осуществлено как за счет вариации состава растворителя, так и за счет изменения композиции сополимера. При введении в растворитель второго компонента, способного активно конкурировать с полимерными звеньями за образование водородных связей, поведение сополимера становится неразличимым с поведением гомополимера основного компонента, например ПММА.

При частичной нейтрализации кислотных групп в полимерной цепи появляется уже три типа звеньев. В связи с этим возникает возможность нескольких типов взаимодействий, включающих не только однотипные звенья, но и разнотипные, и становится трудным идентифицировать наблюдаемые эффекты. Поэтому представляется целесообразным найти такого рода растворители, в которых могут реализоваться не все типы взаимодействий, а только некоторые из них. Так, в толуоле проявляются как водородные связи, так и взаимодействия солевых групп друг с другом [4]. В ТГФ взаимодействия типа полимер-полимерных водородных связей

исчезают, но остаются связи между солевыми группами. Такого типа растворители представляют интерес для изучения влияния сетки взаимодействий солевых групп на реологические характеристики растворов. Недостатком ТГФ является его низкая температура кипения. Это затрудняет проведение экспериментов с растворами.

В настоящей работе мы обратились к исследованию вязкоупругих характеристик растворов иономеров на основе полистирола в высококипящем растворителе (280°) — диметилфталате в широком интервале составов сополимера, температур, концентраций и частот измерений.

Сополимеры стирола и акриловой кислоты получали радикальной полимеризацией мономеров до низких степеней конверсии. Полимеры выделяли из разбавленных растворов реакционной смеси осаждением в этиловый спирт с последующим промыванием продукта и сушкой до постоянного веса.

Нейтрализацию образцов (превращение в иономерную форму) производили добавлением к исходным растворам сополимеров в толуоле рассчитанного количества метилата натрия. Содержание акриловой кислоты, а также степень нейтрализации определяли индикаторным и потенциометрическим титрованием спиртовой щелочью. У исследуемых образцов степень нейтрализации варьировали от 0 до 50 мол.%, а содержание акриловой кислоты составляло 4 и 8 мол.%. Молекулярные характеристики образцов оценивали с помощью гельпроникающей хроматографии и по характеристическим вязкостям. Последние измеряли на вискозиметре Уббелюде с подвешенным уровнем. Обработку данных производили по методике Хеллера [5].

В дальнейшем сополимеры стирола и акриловой кислоты имеют следующие обозначения: СП-4.0, СП-4.20 и т. д. Это означает, что сополимер содержит 4 мол.% акриловой кислоты, а степень нейтрализации составляет 0, 20 и т. д. мол.%. Средневесовая степень полимеризации образцов составляла $2,5 \cdot 10^3$ и 10^4 при отношении M_w/M_n , близком к двум.

Измерения динамического модуля упругости G' производили на приборе для изучения реологических свойств полимеров, разработанном и изготовленном в СКБ Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева АН ССР.

Расчет динамического модуля производили по формуле

$$G' = \frac{3\alpha}{2\pi R^3} \frac{(G - j\omega^2)(K \cos \varphi - 1)}{(K - \cos \varphi)^2 + \sin^2 \varphi},$$

где α — угол конуса рабочего узла вискозиметра, 1° , R — радиус конуса, 4 см, j — момент инерции измерительной системы, K — жесткость динамометра измерительной системы, $K = \theta c/M$, θ — задаваемая амплитуда колебаний, M — момент вращения, ω — круговая частота, φ — угол между напряжением и деформацией.

Спектры времен релаксации полимерных систем рассчитывали по частотным зависимостям G' , используя метод Ниномия и Ферри [6]. Обработку экспериментальных данных проводили на ЭВМ.

В качестве предварительного этапа исследования было необходимо убедиться, что в избранном растворителе — диметилфталате — отсутствуют водородные связи между полимерными звеньями. Для этого достаточно сравнить характеристические вязкости СП-4.0 и его метилированного производного СП-0.0, у которого ликвидированы звенья акриловой кислоты, в толуоле, ТГФ и диметилфталате (таблица).

В толуоле значения характеристических вязкостей СП-4.0 и СП-0.0 различаются более чем в 2 раза из-за наличия внутрицепных водородных связей у СП-4.0. В ТГФ это различие исчезает, поскольку этот растворитель полностью разрывает водородные связи между полимерными звеньями. В диметилфталате характеристические вязкости образцов СП-4.0 и СП-0.0 также практически совпадают. Это позволяет заключить, что диметилфталат ликвидирует водородные связи между звеньями макромолекулярных цепей.

Абсолютные низкие значения характеристических вязкостей в диметилфталате объясняются тем, что этот растворитель является термодинамически «плохим» [7] для исследованных сополимеров. Присутствие же звеньев акрилата натрия (СП-4.25) и в ТГФ, и в диметилфталате дополнительно снижает значения характеристических вязкостей, что указывает на существование взаимодействий между солевыми группами полимерной цепи.

Второе доказательство отсутствия водородных связей между полимерными звенями в диметилфталате может быть получено из сопоставления частотных зависимостей G' растворов в толуоле и в диметилфталате для двух сополимеров с различным содержанием карбоксильных групп (СП-4.0 и СП-8.0) при постоянной концентрации. В толуоле значения G' при всех частотах существенно различаются, а в диметилфталате практически совпадают.

Измерения динамического модуля G' растворов сополимеров были выполнены в области линейной вязкоупругости в интервале частот 10^{-3} — $1,5 \text{ Гц}$, температур 20 — 100° и концентраций 15 — 45 г/дл . Следовательно,

Значения характеристических вязкостей образцов со степенью полимеризации 10^4 в различных растворителях (дл/г)

Растворитель	СП-4.0	СП-0.0	СП-4.25
Толуол	1,15	2,5	—
ТГФ	2,50	2,6	2,2
Диметилфталат	1,25	1,3	1,1

у исследуемых растворов варьировалось большое число параметров, включая к тому же и состав сополимеров. Неизменной оставалась лишь степень полимеризации.

Для выявления роли интересующего нас параметра следует попытаться исключить из рассмотрения все остальные. В первую очередь нас интересует влияние взаимодействий солевых групп, а поэтому будем исключать все остальные параметры. Обратимся для этого к наиболее распространенному методу исключения «лишних» параметров — к методу температурно-временной суперпозиции, согласно которому обобщенные зависимости G' от частоты получают построением данных в координатах $G_{\text{пп}}' = G'(T_0/T)$ и $\omega_{\text{пп}} = \omega(\eta T_0 / \eta_0 T)$, где T_0 и T — температуры опыта и приведения (для определенности $T_0 = 30^\circ$), η и η_0 — ньютоновские вязкости растворов при T и T_0 соответственно. В случае невозможности определения ньютоновской вязкости растворов кривые смещали вдоль оси частот до совпадения с полученной при 30° .

На рис. 1 приведен пример обобщенной зависимости $G_{\text{пп}}'(\omega_{\text{пп}})$ растворов СП-4.50 при переменной концентрации. Из него видно, что для рассматриваемых систем принцип температурно-временной суперпозиции выполняется в отличие от случая расплавов сополимеров этилена с акрилатом натрия [1]. У последнего солевые группы организуются в кластеры, регистрируемые рентгеновской дифракцией. Соответственно, в нашем случае кластеры в растворе не образуются.

Возрастание значения G' при постоянной частоте с повышением концентрации растворов связано с возрастанием плотности сетки переплетений макромолекулярных цепей, т. е. плотности квазисшитости системы. Факт очевидный, но о нем следует упомянуть в свете дальнейшего сопоставления эквиконцентрированных растворов сополимеров с различной степенью нейтрализации. Пример такой зависимости приведен на рис. 2. (Отметим, что частотные зависимости, приведенные на рис. 1 и 2, были получены для всей серии сополимеров и концентраций растворов.) Повышение значения G' при переходе от СП-4.0 к иономерам обусловливается увеличением плотности сетки взаимодействий солевых групп.

Весьма характерно, что прирост значений G' при возрастании концентраций растворов или степени нейтрализации сополимеров различен в разных областях частот. Для объяснения этого эффекта можно обратиться к фундаментальной характеристике полимерной системы — ее спектру

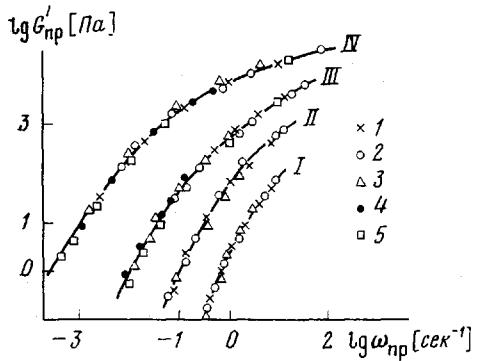


Рис. 1

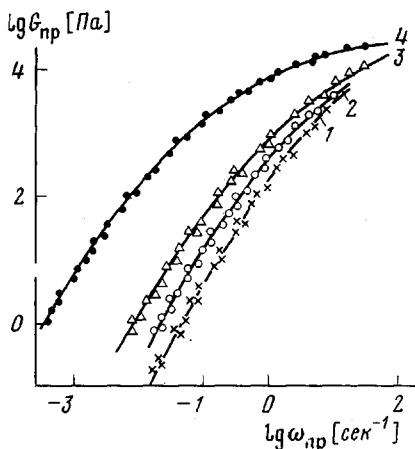


Рис. 2

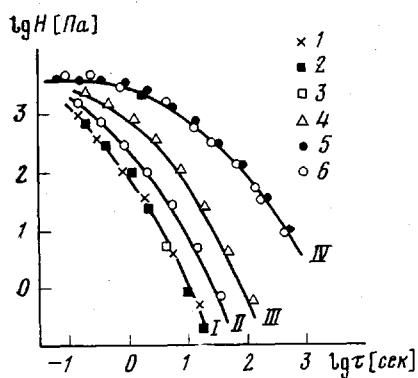


Рис. 3

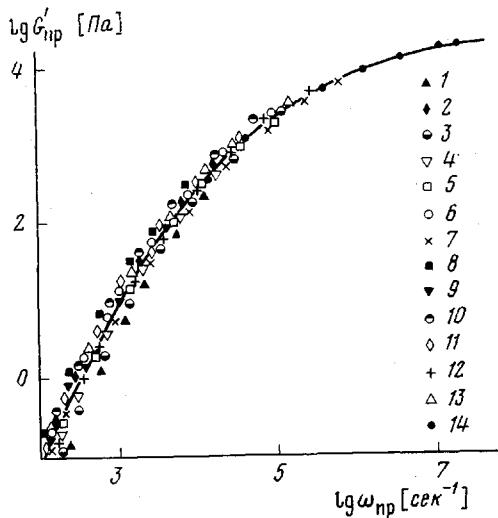


Рис. 4

Рис. 1. Частотные зависимости динамического модуля упругости в обобщенных координатах для растворов СП-4.50 в диметилфталате с концентрацией 16 (I); 20 (II); 30 (III) и 42 (IV) г/дл при $T = 22$ (1); 30 (2); 50 (3); 75 (4) и 100 (5)

Рис. 2. Частотные зависимости динамического модуля упругости в обобщенных координатах для растворов СП-4.0 (1); СП-4.6 (2); СП-4.20 (3) и СП-4.50 (4) в диметилфталате при концентрации 42 г/дл

Рис. 3. Спектры времен релаксации растворов сополимеров СП-4.0 (1); СП-4.6 (2), СП-4.20 (3) и СП-4.50 (4) при концентрации 42 г/дл; для контроля спектры рассчитывали и по частотным зависимостям модуля потерь I по G' (1) и по G'' (2); II по G' (3); III по G' (4); IV по G' (5) и по G' (6)

Рис. 4. Концентрационно-температурно-инвариантная зависимость динамического модуля упругости от частоты для растворов иономеров в диметилфталате при концентрации приведения 30 г/дл и температуре 30° (последняя цифра показывает концентрацию СП, г/дл):

1 — СП-4.0, 20; 2 — СП-4.20, 20; 3 — СП-4.0, 25; 4 — СП-4.0, 30; 5 — СП-4.20, 30; 6 — СП-4.0, 42; 7 — СП-4.20, 42; 8 — СП-4.6, 20; 9 — СП-4.50, 20; 10 — СП-4.50, 25; 11 — СП-4.6, 30; 12 — СП-4.50, 30; 13 — СП-4.6, 42; 14 — СП-4.50, 42

времен релаксации. На рис. 3 представлены такие спектры для растворов различных сополимеров при постоянной концентрации 42 г/дл. Повышение степени нейтрализации (или соответственно и концентрации раствора) приводит к появлению в системе релаксаторов с большими временами релаксации вследствие более сильного связывания рассматриваемых элементов с окружающей средой. Различие же в поведении системы при разных частотах связано с «отсечением» части спектра, расположенного справа от частоты измерений. Но чем выше концентрация раствора или степень нейтрализации сополимера, тем большая часть спектра отсекается в сравнении с менее «спущеными» системами. Это приводит к нивелированию поведения различных систем в области высоких частот.

Для дальнейшего обобщения данных постараемся исключить еще один параметр, проведя обобщение по концентрациям, по де Витту [8]. В этом случае за приведенный модуль принимается $G_{\text{пр.} c} = G_{\text{пр}}(c_0/c)$, а за приведенную частоту $\omega_{\text{пр.} c} = \omega_{\text{пр}}(c_0/c)\eta$, где $G_{\text{пр}}$ — температурно-инвариантный модуль при частоте приведения $\omega_{\text{пр.} c}$ и c_0 — концентрации опыта и приведения (для определенности $c_0 = 30$ г/дл).

Полученная таким образом зависимость представлена на рис. 4. Данные для различных систем располагаются на разных участках обобщенной кривой, частично перекрываюсь. Полученные результаты можно интерпретировать в терминах суперпозиции сеток зацеплений и взаимодействий солевых групп. Оба типа сеток вносят подобный вклад в релаксационный механизм рассматриваемого явления. Это позволяет утверждать, что анализируемые типы сеток подобны в реологическом отношении, хотя и имеют различную физическую природу. Отсюда можно сделать вывод о том, что в концентрированном растворе макромолекулярные цепи в основном ограничивают подвижность друг друга и не имеют существенного количества узлов, образованных прямыми перехлестами цепей друг с другом.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
15 V. 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Sakamoto, W. J. Mack Night, R. Porter, J. Polymer Sci., 8, A-2, 277, 1970.
2. Yu. N. Panov, S. Ya. Frenkel, Europ. Polymer J., 8, 277, 1972.
3. Л. С. Болотникова, А. Г. Зак, И. С. Лишанский, Ш. Миркамилов, Ю. Н. Панов, С. Я. Френкель, Коллоидн. ж., 36, 203, 1974.
4. Л. С. Болотникова, А. Г. Зак, И. С. Лишанский, Д. А. Малышев, Ю. Н. Панов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A15, 995, 1973.
5. W. Heller, J. Colloid. Sci., 9, 547, 1954.
6. Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 263.
7. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Поведение макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
8. T. de Witt, H. Markowitz, F. Y. Padden, L. Zapas, J. Colloid. Sci., 10, 174, 1955.

VISCOUS PROPERTIES OF SOLUTIONS OF IONOMER BASED ON POLYSTYRENE *Panov Yu. N.*

Summary

The dependences of the dynamical elasticity modulus of solutions of styrene and acrylic acid copolymers in a partially neutralized form in dimethylphthalate on temperature, frequency, polymer concentration and composition are studied. It is found that in the existing systems the appearance of a network of the interactions of salt groups imposed on a network of the interlacing of macromolecular chains is possible. Application of the principle of time-temperature superposition and concentration reduction has allowed to obtain a generalized frequency relationship of dynamical modulus for all solutions. This fact testifies in favor of the rheological similarity of different physical networks which is based on their general relaxation nature. On the basis of the results obtained it is possible to conclude that in a concentrated solution the polymeric chains reciprocally constrain the mobility of units, but do not form a large number of chain interlacings.