

УДК 541.64

ХИМИЯ

Н. Г. МАРИНА, Ю. Б. МОНаКОВ, член-корреспондент АН СССР С. Р. РАФИКОВ,
В. П. БУДТОВ, З. А. САНКИНА

ВЛИЯНИЕ ИОННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ИОНОМЕРОВ

Различные аспекты поведения ионных полимеров (иономеров) становятся областью активного изучения (¹⁻³). Эти полимеры обладают уникальным комплексом свойств, обусловленных ионными и полярными взаимодействиями в высокомолекулярной матрице, что приводит к формированию в массе иономера дисперсной фазы из агрегатов ионных групп (⁴). Однако, несмотря на усилия, направленные на раскрытие структуры ионных агрегатов (мультиплетов и кластеров), эту проблему нельзя считать решенной (⁵).

В данной работе исследованы гидродинамические свойства (характеристическая вязкость $[\eta]$ и коэффициенты диффузии D_0) фракций статистических сополимеров стирола с 12 и 20 мол. % метакриловой кислоты (СТМАК-12 и СТМАК-20) и их образцов, нейтрализованных на 60 % ионометрием натрия (СТМАК-12 — Na60 и СТМАК-20 — Na60). Растворитель — 0,05 *N* раствор NaI в *N,N*-диметилформамиде (ДМФА), $t^\circ = 25^\circ \text{C}$. Применение солевого раствора ДМФА обусловлено проявлением полнэлектrolитного эффекта в чистом ДМФА. Молекулярные веса (M) фракций в кислотной форме определялись методом светорассеяния, после чего производилась их нейтрализация.

На рис. 1 представлена зависимость $[\eta]$ от M в двойном логарифмическом масштабе для сополимеров в кислотной форме и иономеров на их основе. Аналогичное построение было сделано и для данных по D_0 . Полученные линейные зависимости описываются уравнениями:

$$\begin{aligned} \text{Полистирол } (^6) \quad [\eta] &= 1,19 \cdot 10^{-4} M^{0,63}; \\ \text{СТМАК-12} \quad [\eta] &= 1,47 \cdot 10^{-3} M^{0,48}; \\ \text{СТМАК-20} \quad [\eta] &= 4,62 \cdot 10^{-2} M^{0,24}; \\ D_0 &= 3,56 \cdot 10^{-5} M^{-0,44}; \\ \text{СТМАК-12 — Na60} \quad [\eta] &= 7,00 \cdot 10^{-3} M^{0,34}, \quad D_0 = 7,08 \cdot 10^{-5} M^{-0,45}; \\ \text{СТМАК-20 — Na60} \quad [\eta] &= 8,57 \cdot 10^{-3} M^{0,26}, \quad D_0 = 4,68 \cdot 10^{-5} M^{-0,40}. \end{aligned}$$

Введение в полистирольную цепь звеньев метакриловой кислоты (МАК) приводит к росту $[\eta]$ в изученном диапазоне M , причем чем больше содержания МАК в сополимере, тем больше и его вязкость. При переходе от полистирола к его сополимерам с парастающим содержанием МАК ухудшается качество растворителя, макромолекулы сополимеров все сильнее скручиваются из-за высаживающего действия NaI на звенья МАК. Тем не менее, несмотря на такое «сверхскручивание», сополимеры обнаруживают более высокие значения $[\eta]$ по сравнению с полистиролом в силу своей большей жесткости, оценка которой будет дана ниже.

Нейтрализованные образцы (иономеры) имеют заметно более низкие значения $[\eta]$, чем сополимеры в кислотной форме. С этим согласуется обратная зависимость для D_0 . В области плотно свернутого полиэлектролитного клубка локальная диэлектрическая проницаемость ϵ , вследствие наличия неполярных участков цепи у иономеров, существенно ниже, чем макроскопическая величина ϵ растворителя. Это обстоятельство способст-

ует возможности образования ионных пар, квадруполов и других полных агрегатов более высокого порядка (мультиплетов). Являясь силами даль-подействия, кулоновские силы стягивают удаленные по цепи иономеров заряженные участки, формируя ионные агрегаты той или иной степени сложности, которые можно рассматривать как прочные внутримолекулярные узлы связи. Это приводит к резкому сокращению гидродинамического объема макромолекулы и соответственно к понижению $[\eta]$ и росту D_0 .

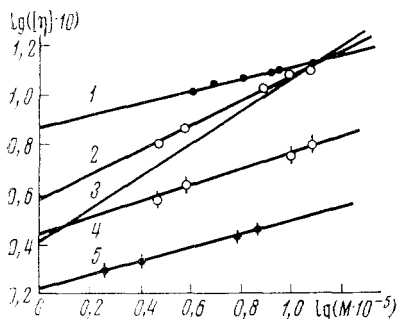


Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ в ДМФА+0,05 N NaI от молекулярного веса (M) в двойном логарифмическом масштабе для СТМАК-20 (1), СТМАК-12 (2), полистирола (3) в ДМФА+0,1 N LiBr по данным (6), СТМАК-12 — Na60 (4) и СТМАК-20 — Na60 (5)

ожидать, что нейтрализация части карбоксильных групп ионами металла приведет к заметному увеличению жесткости макромолекул иономеров по сравнению с сополимерами в кислотной форме. Однако данные табл. 1

Хотя обилие возможных видов взаимодействий и осложняет интерпретацию свойств изученных иономеров в растворах, все же ионные взаимодействия, по-видимому, можно считать доминирующим фактором, определяющим специфику их гидродинамического поведения.

Рассмотренные особенности структуры иономерных макромолекул в растворе должны проявить себя и при оценке их термодинамической жесткости. Полученные результаты представлены в табл. 1. Аналогично (9), видно, что введение МАК в полистирольную цепь приводит к росту жесткости сополимера и тем большему, чем больше в нем содержание звеньев МАК.

Известно, что при нейтрализации поли-МАК жесткость ее цепи возрастает в несколько раз (10). Можно было

Таблица 1

Длина сегмента Куна сополимеров стирола и метакриловой кислоты и иономеров на их основе по вискозиметрическим и диффузионным данным в ДМФА+0,05 N NaI

Поллимер	Длина сегмента Куна, А	
	$[\eta]$ метод (7)	D_0 метод (8)
Полистирол (6)	49	—
СТМАК-12	23	—
СТМАК-20	34	36
СТМАК-12 — Na60	18	28
СТМАК-20 — Na60	14	20

противоречат этому: нейтрализация сополимеров приводит к уменьшению длины сегмента Куна, причем с ростом относительного числа солевых групп это уменьшение становится еще более заметным. Эти результаты, по-видимому, можно рассматривать как доказательство существования в изученных растворах иономеров достаточно крупных ионных агрегатов, которые проявляют себя в качестве гетерогенной внутримолекулярной микрофазы. Ионные мультиплеты, факт существования которых вытекает из особенностей гидродинамического поведения иономеров, вероятно, можно рассматривать в рамках агрегатной модели (4), в соответствии с которой ионные агрегаты в иономере содержат до 8 карбоксильных групп и имеют линейные размеры около 10 Å. Полученные результаты не противоречат также кластерной модели иономера (11), в которой радиус кластера составляет величину порядка 8—10 Å.

Появление дисперсной микрофазы равнозначно, прежде всего, фактическому уменьшению эффективного молекулярного веса клубка по сравнению с той величиной M , которая использовалась при расчете жесткости. Более существенным, однако, является второе следствие микровысаживания, а именно, качественное изменение растворимой части макромолекулы, в которой по мере высаживания солевых групп все больше увеличивается относительное содержание стирольных звеньев. При таком подходе к этому вопросу данные табл. 1 представляются вполне реалистичными, поскольку оба упомянутые следствия микровысаживания действуют в одном направлении и способствуют уменьшению показателей, характеризующих жесткость макроцепи. Следовательно, величины сегмента Куна нейтрализованных образцов, определенные из характеристической вязкости или коэффициентов диффузии, нельзя рассматривать в качестве меры их термодинамической жесткости, поскольку эти данные относятся только к растворимой части макроцепей иономеров.

Таким образом, исследование гидродинамических свойств иономеров показывает, что при наличии в цепи сополимеров хаотически расположенных ионизированных групп полимер имеет ярко выраженную тенденцию к образованию двухфазной системы, что обычно характерно лишь для блоксополимеров. Это свойство статистических иономеров, по-видимому, является основной причиной их высокой механической прочности и термостойкости в конденсированной фазе.

Институт химии
Башкирского филиала Академии наук СССР
Уфа

Поступило
17 X 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. Р. Рафиков, А. А. Андрусенко, Сб.: Синтез и свойства полимеров, Уфа, 1974.
- ² M. F. Hoover, G. B. Butler, J. Polym. Sci.; Polym. Symp., № 45, 1 (1974). ³ E. P. Otocka, J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem., v. 5, № 2, 275 (1971). ⁴ C. L. Marx, D. F. Caulfield, S. L. Cooper, Macromolecules, v. 6, № 3, 344 (1973). ⁵ A. Eisenberg, J. Polym. Sci.: Polym. Symp., № 45, 99 (1974). ⁶ G. Coppola, P. Fabbri et al., J. Appl. Polym. Sci., v. 16, № 11, 2829 (1972). ⁷ W. H. Stockmayer, M. Fixman, J. Polym. Sci., v. C1, № 1, 137 (1963). ⁸ В. Н. Цветков, Д. Харди и др., Высокомолек. соедин., т. А11, № 2, 349 (1969). ⁹ С. Р. Рафиков, Ю. Б. Монаков и др., Высокомолек. соедин., т. Б15, № 11, 807 (1973). ¹⁰ Т. Н. Некрасов, О. Б. Птицын, М. С. Шкапова, Высокомолек. соедин., т. А10, № 7, 1530 (1968). ¹¹ W. J. MacKnight, W. P. Taggart, R. S. Stein, J. Polym. Sci.: Polym. Symp., № 45, 113 (1974).