

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Кузнецова, К. М. Генендер, Г. В. Самсонов, А. А. Селезнева, Г. А. Бабенко, Т. А. Козлова, О. А. Виттолс, А. А. Штрауса, Авт. свид. 322332, 1971.
2. A. Guinier, G. Fournet, Small-angle scattering of X-rays, N. Y., 1955, p. 156.
3. O. Kratky, Progr. Biophys. Molec. Biol., 13, 105, 1963.
4. Ю. С. Надежин, Л. К. Шатаева, Н. Н. Кузнецова, А. В. Сидорович, Г. В. Самсонов, Высокомолек. соед., A17, 448, 1975.
5. В. Ю. Урбах, Математическая статистика, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 42.
6. Сб. Новейшие методы исследования полимеров, «Мир», 1966, стр. 197.

УДК 541(183.12+64):543.422

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АГРЕГАЦИИ СОЛЕВЫХ ГРУПП В ИОНОМЕРАХ

Е. Д. Андреева, В. Н. Никитин, Ю. М. Бояричук

Термином иономеры обычно обозначают системы, полимерные цепи которых включают небольшое (обычно не более 10 мол. %) количество ионогенных групп [1]. Для объяснения особенностей механических свойств иономеров и их морфологии обычно исходят из особенностей поведения ионных групп, связанных с их способностью к агрегации в нейтральных полимерных средах. Однако данные о строении таких агрегатов отсутствуют. В связи с этим особого внимания заслуживает метод ИК-спектроскопии, позволяющий получить подобные данные.

В данной работе исследовали поглощение ИК-полос солевыми группами в иономерных системах. В отличие от других исследований [1–3] мы изучили иономеры, которые не содержали остаточных кислотных групп и различных примесей, сольватирующих катионы, для чего использовали специальную методику нейтрализации кислотных групп.

В данной работе представлены результаты исследования полностью нейтрализованных сополимеров метакриловой кислоты (МАК) и бутадиена (БД). Эти сополимеры являются хорошим примером систем, в которых солевые группы включены в нейтральные углеводородные цепи.

Как было установлено, в спектре таких сополимеров полосы ν_{as} асимметричных и ν_s симметричных валентных колебаний COO^- -иона имеют сложный контур. Из рис. 1, а видно, что в области поглощения $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ наблюдаются две полосы с частотами 1550 и 1565 cm^{-1} . Относительная интенсивность этих полос зависит от содержания МАК в исходном сополимере таким образом, что с увеличением содержания МАК относительная интенсивность полосы 1565 cm^{-1} уменьшается. В тех случаях, когда концентрация солевых групп достаточно велика и удается наблюдать поглощение $\nu_s(\text{COO}^-)$, в спектре появляются две полосы с частотами 1410 и 1370 cm^{-1} . Присутствие в спектре иономеров двойных полос как $\nu_s(\text{COO}^-)$, так и $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ -колебаний указывает на существование в иономерах, по крайней мере, двух типов агрегатов солевых групп. Это подтверждают данные, полученные при изучении температурной зависимости контура полос $\nu_{as}(\text{COO}^-)$. Из рис. 1, б видно, что при нагревании пленки иономера до 130° контур полосы 1550 cm^{-1} меняется без изменения ее интегральной интенсивности. При этом параметры полосы 1565 cm^{-1} не меняются. Это позволяет считать, что полоса 1565 cm^{-1} относится к поглощению COO^- -ионов, включенных в такие агрегаты солевых групп, строение которых в данном интервале температур не меняется.

Изучение модельной системы — солей каприловой кислоты позволяет получить дополнительные данные о строении таких агрегатов. Согласно

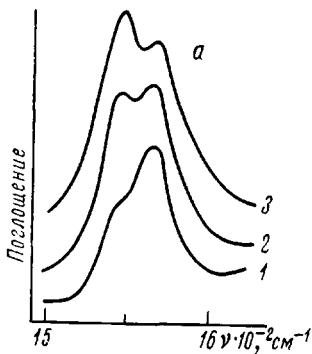
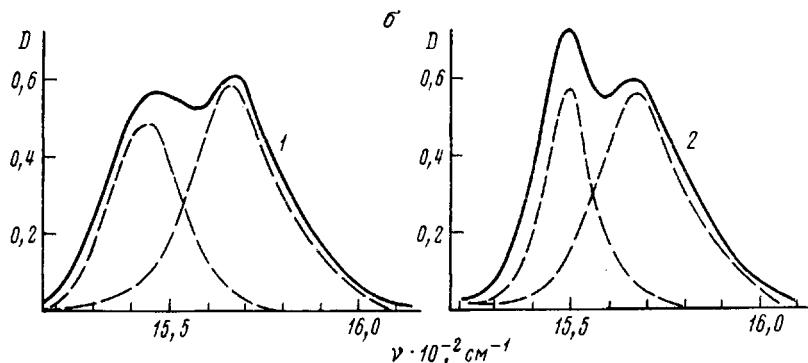


Рис. 1. Контуры полосы ν_{as} в ИК-спектре сополимеров К-соли МАК и БД различного состава: а: 1 – 1,1; 2 – 2,4; 3 – 4,9 мол. % соли; б – 4,9 мол. % соли; 1 – 25, 2 – 130°; пунктира – контуры отдельных компонент сложной полосы



рентгеноструктурным данным [4], каприлаты при кристаллизации образуют решетку, в которой упорядоченно расположенные углеводородные цепи разделяются двумя слоями регулярно уложенных пар COO^-Me^+ . В ИК-спектре такого кристаллического каприлата поглощение COO^- -иона представлено полосами 1565 и 1410 cm^{-1} . Температура разрушения такого ионного слоя [5] лежит много выше исследуемого нами интервала температур. Для некоторого разрушения кристаллического ионного слоя каприлата мы использовали метод полипропиленовой матрицы [6]. При высоких температурах происходит частичное «растворение» каприлата в ПЭ. В этом случае в спектре наряду с полосой 1565 cm^{-1} наблюдается полоса 1550 cm^{-1} (рис. 2). Появление полосы 1550 cm^{-1} при нагревании до 170° и уменьшение интенсивности исходной полосы 1565 cm^{-1} указывает на то, что исходная кристаллическая структура ионного слоя каприлата частично разрушается и при этом образуются новые агрегаты, характеризующиеся полосой 1550 cm^{-1} .

Как известно, особенности морфологии иономеров проявляются на дифрактограммах малоуглового рассеяния рентгеновых лучей присутствием рефлекса при $2\theta=4^\circ$ [2]. На дифрактограммах исследуемых иономеров и каприлатов мы наблюдали подобный рефлекс. Этот факт вместе с подобием ИК-спектров позволяет предполагать, что между структурой кристаллической ионной решетки каприлатов и структурой агрегатов солевых групп в иономерах, представленных полосой 1565 cm^{-1} , существует подобие. Наличие в спектрах второй полосы

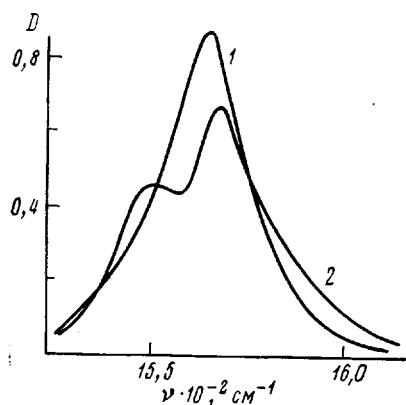


Рис. 2. Контур полосы $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ в ИК-спектре К-каприлата в ПЭ-матрице при 25 (1) и 170° (2)

исследуемых иономеров и каприлатов мы наблюдали подобный рефлекс. Этот факт вместе с подобием ИК-спектров позволяет предполагать, что между структурой кристаллической ионной решетки каприлатов и структурой агрегатов солевых групп в иономерах, представленных полосой 1565 cm^{-1} , существует подобие. Наличие в спектрах второй полосы

(1550 см⁻¹) указывает на присутствие в иономерных системах и других форм агрегатов солевых групп. Изменение контура этой полосы с повышением температуры позволяет предполагать существование целого набора агрегатов различного строения, относительное содержание которых меняется с изменением температуры.

В заключение отметим, что указанная структура полос поглощения COO⁻-иона исчезает в спектрах образцов, специально обработанных парами воды. В этом случае наблюдается широкая полоса, о которой сообщают другие авторы [3].

Таким образом, полученные данные показывают, что метод ИК-спектроскопии позволяет установить существование в иономерных системах различных форм агрегатов солевых групп. Это хорошо согласуется с существующими представлениями о строении иономеров [1], по которым солевые группы в таких системах могут находиться в виде кластеров, объединяющих большое число ионов, и в виде ионных мультиплетов (димеров, тетрамеров и большего числа ионных пар).

Исследовали сополимеры К-соли МАК и БД, содержащие 1,1; 2,4 и 4,9 мол.% соли, и К-соли каприловой кислоты. Сополимеры БД и К-соли МАК получалинейтрализацией предварительно сформованных на подложке пленок исходного сополимера при набухании в насыщенной алкоголятом смеси гексана и бензола. Степеньнейтрализации пленок контролировали по ИК-спектрам поглощения в области карбоксильных групп. Нейтрализованные пленки отмывали от остатков реакционной смеси и сушили в вакууме при 100° в течение 1 часа. Применяемая методика позволяла достичь полной нейтрализации кислотных групп, а пластифицирующее действие растворителя в процессе нейтрализации обеспечивает наиболее благоприятные условия для агрегации солевых групп. Для приготовления образцов солей каприловой кислоты на полистиленовую подложку наносили разбавленные спиртовые растворы солей и выдерживали при 20° до полного испарения растворителя. Согласно [4] такие условия обеспечивают образование А-формы кристаллов солей. Спектры снимали на приборе UR-10. При обработке результатов производили графическое разделение полос с использованием функции Лоренца.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
30 XII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Eisenberg, Macromolecules, 3, 147, 1970.
2. J. Kao, R. S. Stein, W. J. MacKnight, W. P. Taggart, G. S. Cargill, Macromolecules, 7, 95, 1974.
3. W. J. MacKnight, L. W. McKenna, B. E. Read, R. S. Stein, J. Phys. Chem., 72, 4, 1968.
4. E. V. Lewis, T. R. Lower, Acta cristallogr., B29, 702, 1969.
5. P. A. Winsor, Liquid Crystals, 3, 43, 1970.
6. J. W. Brasch, R. J. Jacobsen, Spectrochim. acta, 20, 1644, 1964.

УДК 541.64:547.1'128:546.3

СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ МЕЛКОДИСПЕРСНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Г. П. Гладышев, К. З. Гумаргалиева, Е. Н. Овчаренко

В работах [1—5] рассмотрены особенности стабилизации термостойких полимеров и предложен метод стабилизации полимерных материалов при высоких температурах, предполагающий использование элементарной реакции «нецепного» ингибиования. Этот метод основан на том, что присутствующий в системе кислород практически реагирует только с высокоактивным стабилизатором Z по реакции

