

дипольно-сегментального в привитом ПАН (14%) — 72 ккал/моль (рис. 1, а, область I), дипольно-сегментального, связанного с релаксацией подложки, — 42 ккал/моль (рис. 1, а, область II) и дипольно-сегментального в чистом ПАН — 108 ккал/моль (рис. 1, в, область I).

Такая разница в энергии активации дипольно-сегментальных процессов в ПАН может быть обусловлена как разным взаимодействием диполей при различной их концентрации, так и разным характером теплового движения сегментов (рис. 1, а и 1, в, область I), или только характером теплового движения (рис. 1, а, области I и II).

По-видимому, обнаруженный максимум потерь на ПТФЭ с привитыми ПАН и ПММА может наблюдаться и на других подложках с различными привитыми полимерами, если он не будет затушевываться максимумами потерь от других процессов.

Филиал научно-исследовательского
физико-химического института
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
6 XII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. И. Бабкин, А. И. Красногоров, К. Н. Китаев, Е. А. Попов, Коллоидн. ж., 35, 627, 1973.
2. K. H. Illers, E. Genkel, Kolloid-Z., 160, 97, 1958.
3. Н. Ф. Веселовский, В. К. Матвеев, Высокомолек. соед., 6, 1221, 1964.
4. Электрические свойства полимеров, под ред. Б. И. Сажина, «Химия», 1970, стр. 287.

УДК 543.8

РАСПРОСТРАНЕНИЕ УЛЬТРАЗВУКА В ИОНОМЕРАХ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА СТИРОЛА И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Л. С. Болотникова, А. Г. Зак, И. С. Лишанский,
Ю. Н. Панов, С. Я. Френкель

Измерение температурных зависимостей скорости распространения ультразвука позволяет с высокой степенью разрешения регистрировать релаксационные переходы в полимерных материалах [1]. Такого рода характеристики имеют не только теоретическое, но и практическое значение, поскольку они способствуют правильному выбору полимера при решении конкретных практических задач.

Объектом исследования служили сopolимеры стирола и акриловой кислоты, а также получаемые из них иономеры. В настоящее время получили широкое промышленное применение иономеры на основе сopolимеров этилена и метакриловой кислоты [2, 3]. Модификация механических свойств полиэтилена при введении в него метакрилатных групп стимулирует проведение исследований аналогичного рода на кислотосодержащих сopolимерах винильного ряда.

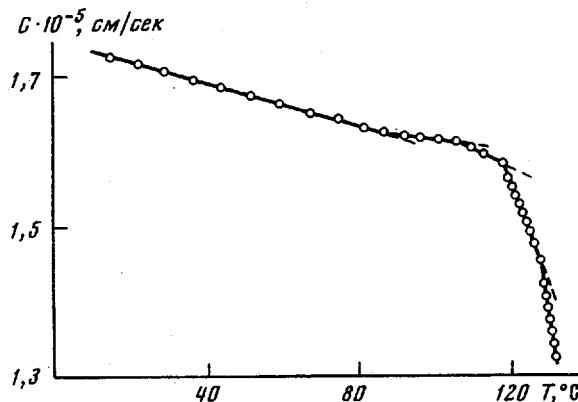
Сopolимер стирола и акриловой кислоты получали полимеризацией смеси соответствующих мономеров в массе при 60° в присутствии 0,1% динитрила азоизомасляной кислоты. Содержание акриловой кислоты в готовом продукте оценивали по результатам потенциометрического титрования в ТГФ. Средневесовой молекулярный вес, определенный методом гель-проникающей хроматографии, составлял $3 \cdot 10^5$. Нейтрализацию сopolимера проводили в растворе в бензоле спиртовым раствором метилата натрия, образцы выделяли после лиофильной отгонки растворителя. Степень нейтрализации контролировали потенциометрическим титрованием карбоксильных групп. Полистирол (ПС) молекулярного веса $M=3,7 \cdot 10^5$ получали эмульсионной полимеризацией.

Скорость распространения ультразвука C в интервале 10—150° измеряли на модифицированном приборе «Модуль-2» (частота 200 кгц). Образцы полимера приготовляли в виде полосок размером 50×2 мм² горячим прессованием порошка при 180—190° и давлении 100 атм.

Приводимые ниже данные представляли собой средние значения из трех-пяти измерений.

На рисунке приведен пример зависимости скорости распространения ультразвука от температуры для сополимера стирола с 4 мол. % акриловой кислоты в нейтрализованной форме (100% Na). Зависимости для остальных образцов имеют аналогичный вид. Наблюдаемые на графиках релаксационные переходы [1] представлены в таблице.

У ПС в изученном температурном интервале регистрируются три перехода, положение которых с учетом правила смещения главного перехода



Зависимость скорости распространения ультразвука от температуры

(при изменении частоты колебаний на один десятичный порядок температурное положение перехода смещается на $\sim 7^\circ$) совпадает с известным из литературы [1, 4]. Температурный переход T_1 соответствует T_c , т. е. размораживанию движения сегментов цепей, содержащих 25–50 мономерных звеньев [4].

Температуры релаксационных переходов

Образец	Temperatura переходов, °C			
	T_1	T_2	T_3	T_4
ПС	116	—	101	56
Сополимер:				
кислотная форма	117	112		47
To же со степенью нейтрализации, % :			99	
10	118	112	101	67
25	121	113		68
50	123	117	105	86
100	128	118	106	87

Температурный переход при T_3 связан с появлением изгибных колебаний относительно оси цепи и соответствует переходу из одного стеклообразного состояния в другое [4].

Наконец, переход при T_4 связан со сложным движением фенильных групп, т. е. с их вращением вокруг валентной связи [1, 4]. Такое вращение должно быть скоррелировано по смежным звеньям, ибо в противном случае появятся стерические препятствия. Это означает, что переход при T_4 должен носить кооперативный характер. Именно поэтому он и происходит в области сравнительно высоких температур, а не при -100° , где проявляются простые колебания боковых привесков относительно хребта основной цепи.

В случае сополимера стирола с 4 мол. % акриловой кислоты отмечается появление нового перехода при T_2 , причем переход при T_1 несколько смешается в сторону высоких температур. Последнее обстоятельство можно объяснить исходя из правила аддитивного сложения температур стеклования (ПС+полиакриловая кислота) без учета влияния флуктуационной сетки водородных связей, поскольку кислотных звеньев очень мало. Как небольшое смещение релаксационного перехода при T_3 в область низких температур, так и появление нового перехода при T_2 можно объяснить нарушением аморфного порядка, существующего по современным представлениям в полимерах [5], за счет введения ионородных кислотных звеньев. В местах нарушения порядка облегчаются как движение больших сегментов цепей, так и изгибные колебания относительно оси цепи (смещение перехода при T_3). По-видимому, здесь существует аналогия с нарушением кристаллического порядка при введении в систему ионородных звеньев.

Появление кислотных звеньев, а точнее заменой ими части стирольных звеньев можно объяснить снижение температуры перехода при T_4 . Отсутствие непрерывной последовательности фенильных колец вдоль полимерной цепи облегчает их «независимое» вращение, поскольку снижается степень кооперативности. В пользу этого предположения свидетельствует и тот факт, что у сополимера стирола с 13 мол. % акриловой кислоты переход при T_4 обнаруживается при 42° , т. е. при еще более низкой температуре, чем у сополимера с 4 мол. % акриловой кислоты.

У иономеров температурное положение главного релаксационного перехода (при T_1) монотонно смещается в сторону высоких температур по мере повышения степени нейтрализации кислотных групп. Это явление не может быть объяснено просто введением в изолированную цепь небольшого количества атомов металла. Справедливо предположить, что в системе возникает пространственная сетка, обусловленная ион-дипольными взаимодействиями [6–8] и близкая по энергиям связей к сетке химических связей. Тогда смещение перехода при T_1 может быть объяснено по аналогии с наблюдаемым у полиэпоксидов при возрастании эффективной плотности сетки [1].

Возникшая сетка ионных взаимодействий оказывает аналогичное влияние и на переходы при T_2 и T_3 , но абсолютное значение смещения температурного перехода в этих случаях меньше, поскольку речь идет о кинетических единицах меньших размеров (число звеньев цепи, приходящееся на такую единицу, меньше, чем на кинетический сегмент, движение которого проявляется в процессе главного перехода — стеклования).

Весьма существенно влияние ионов металла на сложное движение фенильных колец (переход при T_4). Эти ионы взаимодействуют с π-электронами смежных фенильных колец и тем самым существенно затрудняют вращение вокруг фенильной связи. Из-за кооперативности этого движения наличие торможения вращения для одного бокового привеска затрудняет вращение и последующих фенильных групп. В связи с этим положение перехода при T_4 сильно смещается в сторону высоких температур.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
7 XII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Перепечко, Акустические методы исследования полимеров, «Химия», 1973.
2. В. В. Рийс, Химия и технол. полимеров, 3, 3, 1966.
3. А. С. Семенова, А. Ф. Николаев, Пласт. массы, 1967, № 10, 67.
4. Переходы и релаксационные явления в полимерах, под ред. Р. Бойера, «Мир», 1968, стр. 14, 92.
5. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Мжельский, Высокомолек. соед., A12, 1161, 1970.
6. A. Eisenberg, Macromolecules, 3, 147, 1970.
7. T. S. Ward, A. V. Tobolsky, J. Appl. Polymer Sci., 11, 2403, 1967.
8. A. V. Tobolsky, P. F. Lyons, J. Polymer Sci., 6, A-2, 1561, 1968.