

потеря смещаются в сторону более низких температур, однако монотонности в изменении температур максимумов и T_c , как в случае сополикарбонатов на основе ДОФП и ДФГМИ, не наблюдается (рис. 3), что, по-видимому, связано с наличием у данных сополикарбонатов неизоморфного замещения звеньев в цепи макромолекул [8].

Величина электрической прочности изученных полимеров при постоянном напряжении $E_{\text{пр}}$ сохраняет высокие значения в широком температурном диапазоне. Так, $E_{\text{пр}}$ у ДФГМИ при 20° равно 195 кв/мм , а при 200° — 215 кв/мм . Таким образом, пробивное напряжение практически не меняется при повышении температуры до 200° , что указывает на высокую теплостойкость этих полимеров.

Научно-исследовательский
институт пластических масс

Поступила в редакцию
12 VI 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Гладышев, О. В. Смирнова, С. И. Максимов, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1974, № 80, 92.
2. F. Krum, F. H. Muller, *Kolloid-Z.*, 164, 81, 1959.
3. Б. И. Сажин, Электрические свойства полимеров, «Химия», 1970, стр. 343.
4. Г. Шнелл, Химия и физика поликарбонатов, «Химия», 1967, стр. 34.
5. В. Джексон, И. Колдуэлл, Химия и технол. полимеров, 1967, № 10, стр. 32.
6. О. В. Смирнова, Эль Саид Али Хасан, И. П. Лосев, Г. С. Колосников, Высокомолек. соед., 7, 503, 1965.
7. П. В. Козлов, Л. Макарук, В. М. Фомин, В. Н. Ольховский, Высокомолекл. соед., 2, 770, 1960.
8. О. В. Смирнова, В. В. Коршак, И. Я. Слоним, Я. Г. Урман, С. Г. Алексеева, В. А. Байрамов, В. М. Гладышев, Высокомолекл. соед., A17, 2415, 1975.

УДК 541 (64 + 183.2)

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ИОНОМЕРОВ НА АГРЕГАЦИЮ СОЛЕВЫХ ГРУПП

Е. Д. Андреева, Ю. М. Боярчук

Термином иономеры обозначают полимерные системы, содержащие небольшое количество (до 10 мол. %) солевых групп [1]. Типичными представителями подобных систем служат изученные в данной работе щелочные соли сополимеров метакриловой кислоты (МАК) с этиленом, бутадиеном и стиролом, включающие от 1 до 5 мол. % групп COO^-Me^+ ($\text{Me}^+=\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$). Особенности морфологии и механические свойства иономеров обусловлены агрегацией их солевых групп, в результате которой в системе образуются ионные мультиплеты (димеры, тетрамеры солевых групп) и ионные кластеры (агрегаты ионных мультиплетов) [2]. Нами установлено [3], что при отсутствии в системе агентов, разрушающих регулярную структуру ионного кластера (кислотные группы, поглощенная вода и т. д.), различное состояние солевых групп отчетливо проявляется в ИК-спектре иономера. Так, оказывается, что асимметричные валентные колебания аниона $-\text{COO}^-$ представлены не одной, а двумя полосами, одна из которых ($v_{as} = 1550 \text{ см}^{-1}$) относится к поглощению COO^- -групп ионных мультиплетов, а вторая ($v_{as} = 1565 \text{ см}^{-1}$) — к поглощению COO^- -групп ионных кластеров с регулярной структурой (рис. 1). Измерения интегральной интенсивности A сложной полосы v_{as} и ее отдельных компонент (A_{1550} и A_{1565}) в указанных выше солях сополимеров МАК позволило установить распределение солевых групп между мультиплетами и кластерами и таким образом изучить влияние строения иономера на агрегацию солевых групп.

В работе представлены результаты исследования ИК-спектров полностью нейтрализованных пленок перечисленных выше сополимеров, приготовленных по методике, описанной в [3]. Рассмотрены зависимости распределения солевых групп между кластерами и мультиплетами от радиуса катиона (рис. 2, а) и от содержания солевых групп в системе (рис. 2, б).

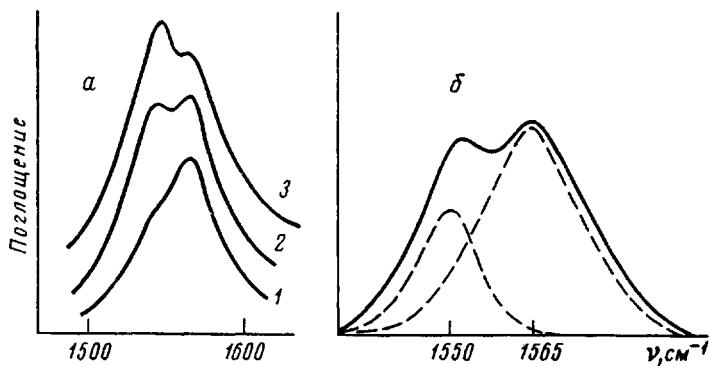


Рис. 1. ИК-спектры K^+ -соли сополимера бутадиен/МАК различного состава:

а: 1 — 1,1; 2 — 2,4; 3 — 4,9; мол. % МАК; б — графическое разложение полос

Относительное содержание агрегированных в ионные кластеры солевых групп α определяли по соотношению интенсивностей компонент полосы ν_{as} (COO^-): $\alpha = A_{1565}/(A_{1550} + A_{1565})$. При этом принимали, что вид агрегации аниона не влияет на коэффициент поглощения ν_{as} (COO^-). Это оправдано тем, что суммарная интенсивность $A_{1550} + A_{1565}$ не зависит от отношения A_{1550}/A_{1565} , а определяется концентрацией солевых групп в данном иономере (c_i). Последнюю принимали равной концентрации COOH -групп в исходном сополимере и определяли из ИК-спектров, как указано в работе [4]. Концентрацию солевых групп, агрегированных в кластеры c_k , рассчитывали из соотношения $c_i : c_k = \alpha c_i$.

Как видно, исследованные системы можно разделить на два типа. Первый тип включает все соли сополимеров стирол/МАК и натриевые соли сополимеров этилен/МАК и бутадиен/МАК, а второй тип — соли сополимеров этилен/МАК и бутадиен/МАК с $\text{Me}^+ = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$. С ростом размера катиона значение α увеличивается в иономерах всех типов, но само значение α для систем первого типа существенно больше, чем для второго (рис. 2, а). Различие между двумя иономерными системами проявляется и при сопоставлении зависимости α от c_k (рис. 2, б). Для иономеров первого типа α практически не зависит от c_k , а для второго — увеличение c_k приводит к резкому падению α . Следует отметить, что принадлежащие к разным типам системы имеют характерные различия в своем строении. Если первый тип включает иономеры либо с объемными боковыми радикалами, либо с малыми размерами катиона, то системы второго типа содержат большие катионы и полимерные цепи без боковых радикалов.

Среди факторов, препятствующих агрегации солевых групп и уменьшающих α , можно выделить два. Это, во-первых, стерические затруднения при укладке участков полимерных цепей, связанных с анионом, вокруг ионного кластера и, во-вторых, ограниченная термодинамическая гибкость полимерной цепи [5], которая обеспечивает необходимое для агрегации сближение солевых групп. Влияние первого из указанных факторов можно проследить, изучая зависимость α от вида катиона.

Увеличение размеров последнего должно уменьшать влияние стерических затруднений и увеличивать α , как это и наблюдалось (рис. 2, а).

Влияние второго фактора может проявляться в зависимости α от содержания ионных кластеров в системе. Действительно, агрегация солевых групп должна уменьшать энтропию связанных с ними полимерных цепей и уменьшать их гибкость. Это уменьшение должно быть особенно существенным в тех случаях, когда в один и тот же кластер оказываются включенными солевые группы одной и той же полимерной цепи. Вероятность этого возрастает при увеличении содержания солевых групп в системе и при увеличении количества солевых групп в одном кластере. Уменьшение гибкости цепи при встраивании ее солевых групп в кластеры позволяет понять природу наблюдаемого для иономеров второго типа уменьшения α при увеличении c_K (рис. 2, б). Отсутствие подобной зависимости в иономерах первого типа указывает на то, что в них агрегация солевых групп слабо влияет на термодинамическую гибкость отдельных цепей. Последнее возможно в условиях, когда образующиеся кластеры включают относительно небольшое количество солевых групп разных полимерных цепей.

Указанное выше позволяет предположить, что различия двух типов иономеров обусловлены различиями реализующихся в них кластеров. Можно принять, что кластеры в иономерах первого типа включают меньшее количество ионов и являются агрегатами солевых групп разных полимерных цепей, а кластеры иономеров второго типа больше по своим размерам, энергетически более выгодны и могут включать солевые группы как разных, так и одних и тех же полимерных цепей. Такое представление позволяет объяснить изменение α при переходе от иономеров первого типа ко второму и хорошо согласуется с указанными выше различиями в химическом строении систем.

Авторы выражают искреннюю благодарность В. Н. Никитину за интерес к работе и обсуждение полученных результатов.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
16 VI 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. E. P. Otocka, J. Macromolec. Sci., C5, 275, 1971.
2. A. Eisenberg, Macromolecules, 3, 147, 1970.
3. Е. Д. Андреева, В. Н. Никитин, Ю. М. Боярчук, Высокомолек. соед., B17, 773, 1975.
4. W. J. MacKnight, L. W. McRenna, B. E. Read, R. S. Stein, J. Phys. Chem., 72, 1122, 1968.
5. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд-во АН СССР, 1959.
6. Л. Паулинг, Природа химической связи, Госхимиздат, 1947.