

этом свидетельствует и изменение прочностных характеристик пленок полиамидов после термо- и светостарения.

Сектор нефтехимии
Института физико-органической
химии и углехимии АН УССР

Поступила в редакцию
18 V 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. В. Шелудько, Б. Ф. Маличенко, Высокомолек. соед., *B14*, 290, 1972.
2. Б. Ф. Маличенко, Л. Н. Виленская, Высокомолек. соед., *A14*, 2079, 1972.
3. Б. Ф. Маличенко, Л. Н. Виленская, Г. П. Татауров, Ж. органич. химии, *9*, 338, 1973.
4. Б. Ф. Маличенко, Г. А. Чернявская, А. Е. Бородин, Н. Н. Калибабчук, Докл. АН УССР. Серия Б, *811*, 1977.
5. W. B. Gleason, D. Britton, Cryst. Struct. Commun., *5*, 483, 1976.

УДК 541.64:537.226

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В СТАТИСТИЧЕСКИХ, ПРИВИТЫХ И БЛОК-СОПОЛИМЕРАХ СТИРОЛ — МЕТАКРИЛОВАЯ КИСЛОТА И ИОНОМЕРАХ НА ИХ ОСНОВЕ

Ионова И. А., Леплянин Г. В., Рафиков С. Р.

Сополимеры, содержащие карбоксильные группы и их соли (так называемые иономеры), привлекают все большее внимание исследователей. Существование в иономерах наряду с вандерваальсовыми силами и водородными связями термически обратимых ионных взаимодействий придает им ряд ценных свойств: высокую прочность, жесткость, повышенную стойкость к растворителям, хорошую адгезию и т. д. при сохранении технологичности переработки, что приводит к широкому применению иономеров в различных областях техники [1, 2]. Физические свойства и структура иономеров хорошо объясняются ассоциацией в них солевых групп в мультиплеты, а мультиплетов в более крупные агрегаты — кластеры. Агрегация солевых групп иономеров в углеводородной матрице обоснована теоретически [3, 4] и непосредственно доказана результатами дифракции рентгеновых лучей под малыми углами [2].

Свойства иономеров на основе статистических сополимеров стирол — метакриловая кислота (МАК) исследованы весьма полно (библиография приведена в работе [5]). Однако имеется только единственная работа [5], посвященная исследованию диэлектрической релаксации в них, хотя эти исследования дают ценную информацию о молекулярной подвижности и характере агрегации солевых групп, ответственных за физико-механические характеристики иономеров. Свойства привитых и блок-сополимеров стирол — МАК и их солей вообще мало изучены.

В данной работе представлены результаты исследований влияния содержания карбоксильных групп, распределения их в полимерной цепи, степени нейтрализации и вида введенного катиона на диэлектрическую релаксацию сополимеров стирол — МАК.

Статистические сополимеры стирол — МАК получали радикальной полимеризацией в массе при 60° в присутствии ДАК (0,1 вес.%) в качестве инициатора [6]. Привитые сополимеры были получены фотохимической полимеризацией (прививка на ПС) при 25°, используя бромированный ПС в качестве фотохимического инициатора [7]. Бромирование ПС ($M_n=2,4 \cdot 10^5$) проводили при 25° в 2%-ном растворе ПС в четыреххлористом углероде с добавлением различных количеств брома под действием УФ-облучения (в токе азота); время бромирования — 15–20 мин, содержание брома в полимере 1–4 вес.%. Полученный привитой сополимер дважды переносили из бензола в метanol, многократно промывали метанолом и сушили в вакууме при 60° до постоянного веса.

Нейтрализацию проводили обработкой 2%-ных диоксановых растворов сополимеров рассчитанными количествами растворов гидроокиси натрия, рубидия в метаноле или водных растворов ацетатов кадмия и цинка при 60°.

Блок-сополимеры стирол – МАК и их мономеры получали эмульсионной сополимеризацией в присутствии NaOH [8]. Блочное строение сополимеров подтверждено ПМР-спектрами метилированных образцов этих сополимеров [9].

Содержание МАК в сополимерах и степень нейтрализации карбоксильных групп определяли титрованием и по данным элементного анализа.

Измерения $\text{tg } \delta$ диэлектрических потерь проводили на частоте 1 кГц автоматическим цифровым мостом Р-589 [10] при скорости подъема температуры 0,8 град/мин. Пленки для исследования толщиной 0,3–0,5 мм готовили методом горячего прессования.

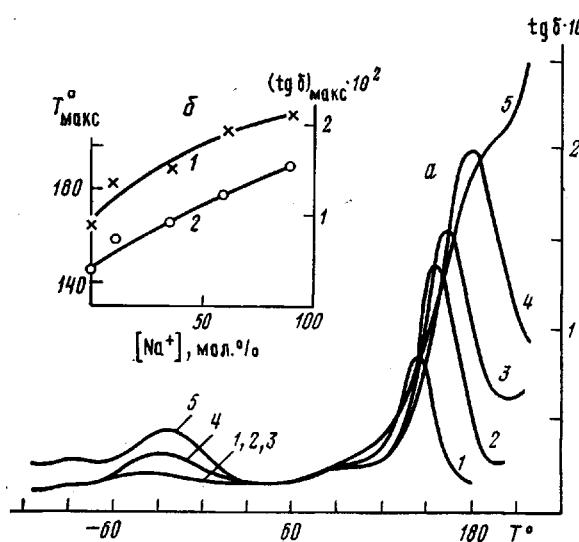


Рис. 1. Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ (а) натриевых иономеров на основе статистического сополимера стирол – МАК (13 мол.-%); степень нейтрализации 0 (1); 10 (2); 25 (3); 60 (4) и 90 мол.-% Na (5). Влияние степени нейтрализации на величину (1) и температуру максимума $\text{tg } \delta$ (2) для α -процесса (б)

вания при температуре несколько выше температуры текучести образцов; к ним припрессовывали электроды из алюминиевой фольги диаметром 30 мм. Дополнительной термообработки образцов перед измерениями не проводили. Потери на проводимость оценивали [11], но из экспериментальных значений $\text{tg } \delta$ не вычитали. Термомеханические исследования выполняли по методике работы [6].

Для статистических сополимеров стирол – МАК (13 мол.-%) на кривой температурной зависимости $\text{tg } \delta$ наблюдается интенсивный α -процесс при 145° (его величина пропорциональна содержанию МАК), β -процесс при –40° и слабо выраженный максимум в интервале 70–100° (рис. 1, а, кривая 1). Качественно изменение температурных зависимостей $\text{tg } \delta$ для натриевых, рубидиевых, цинковых и кадмииевых иономеров этого сополимера с увеличением степени нейтрализации аналогично. Типичная зависимость $\text{tg } \delta$ этих иономеров от температуры представлена на рис. 1, а на примере натриевых иономеров.

α -Процесс всех иономеров с ростом степени нейтрализации, возрастаю по интенсивности, сдвигается в сторону высоких температур. Это объясняется увеличением дипольного момента при нейтрализации карбоксильной группы и ограничением сегментальной подвижности с увеличением степени нейтрализации из-за ионных взаимодействий, что подтверждается соответствующими изменениями температуры стеклования по термомеханическим данным. Высокотемпературный максимум $\text{tg } \delta$ выше 200°, отвечающий молекулярной подвижности в ионных кластерах, который можно было ожидать исходя из работы Ходжа и Айзенберга [5], наблюдать не удалось, поскольку температура текучести изученных иономеров была,

как правило, ниже 200°, либо ввиду больших потерь на проводимость. β -Процесс, увеличиваясь по интенсивности с ростом степени нейтрализации, мало смещается по температуре.

Следует отметить, что у сополимера и натриевых иономеров имеется небольшой максимум при -100°, обязанный, по-видимому, следам влаги. Слабо выраженный максимум в области 70–100°, наблюдающийся у сополимера, проявляется у всех изученных статистических иономеров.

У блок-сополимеров стирол–МАК (с содержанием последней 5–30 мол. %) наблюдаются три явно выраженных максимума $\text{tg } \delta$, соответст-

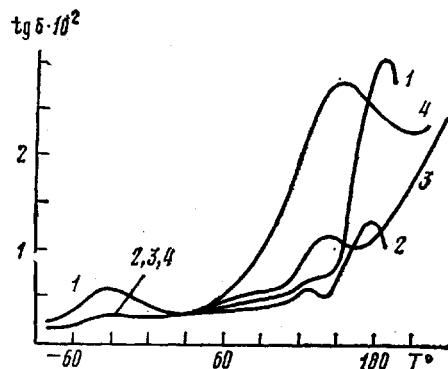


Рис. 2. Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ блок-сополимеров стирол–МАК (1, 2) и иономеров стирол–МАК–MANa (3, 4); соотношение стирол : (МАК+MANa)=70 : 30, (1), 88 : 12 (2–4); степень нейтрализации MANa : (МАК+MANa)=0 (1, 2), 10 (3) и 40 мол. % (4)

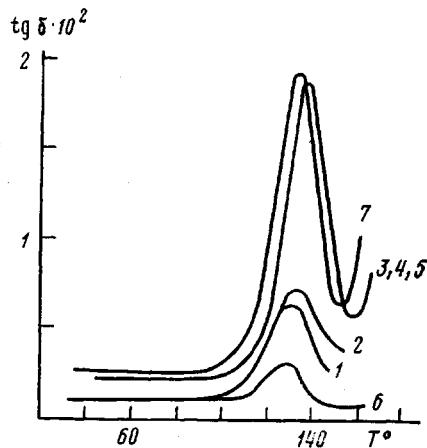


Рис. 3. Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ привитых сополимеров стирол–МАК (1, 3) и натриевых иономеров на их основе (2, 4, 5). Содержание МАК+MANa: 4 (1, 2) и 13 мол. % (3–5); степень нейтрализации: 10 (4); 60 (5) 90 мол. % Na^+ (2), 6 – исходный эмульсионный ПС; 7 – бромированный ПС

вующих β -процессу при -30° и двум α -процессам около 130 и 180° (рис. 2). Наличие двух максимумов, соответствующих α -процессам, не только свидетельствует о блочном строении этих сополимеров, но и указывает на микрогетерогенность блок-сополимеров: существование двух фаз в образце. Одна фаза содержит преимущественно блоки ПС, другая – обогащена блоками поли-МАК. α_1 -Процесс при ~130° обусловлен сегментальной подвижностью блоков ПС. Его положение слабо зависит от соотношения стирол–МАК. α_2 -Процесс при ~180° обусловлен молекулярной подвижностью в областях фазы, содержащей блоки поли-МАК. При увеличении содержания МАК в сополимере α_2 -процесс несколько смещается в сторону высоких температур, возрастая по интенсивности. Величина максимума $\text{tg } \delta$ при -30° также пропорциональна содержанию МАК, при этом его положение на шкале температур не изменяется.

Следует отметить, что натриевые иономеры блок-сополимеров стирол–МАК получены тройной сополимеризацией в эмульсионной системе стирол–МАК–MANa (метакрилат натрия). Предполагается [8], что образующиеся сополимеры представляют собой блок-сополимеры состава (MANa–МАК)–(стирол–МАК–MANa). В пределах блоков образуются статистические сополимеры, распределение мономеров в которых должно быть следующим: в первом блоке $\text{MANa} > \text{МАК}$, во втором стирол–МАК $>$ MANa.

В этих иономерах блочного строения с увеличением степени нейтрализации максимумы $\text{tg } \delta$ α_1 - и α_2 -процессов возрастают по интенсивности, причем α_2 -процесс сильно смещается в сторону высоких температур. Небольшое смещение α_1 -процесса согласуется с малым повышением темпе-

ратуры размягчения иономеров, а возрастание интенсивности α_1 -процесса указывает, что блоки ПС в этих блок-сополимерах действительно содержат также распределенные статистические звенья МАНа, имеющие значительный электрический дипольный момент. Блоки полимерной цепи иономеров, обогащенные МАНа, выделяются в отдельную фазу. Смещение α_2 -процесса выше 250–300° (и соответственно температуры текучести) указывает на сильные ионные взаимодействия в областях этой фазы. Можно полагать, что размер этих областей таков, что в них входят блоки от нескольких макромолекул. Поэтому течение иономера начинается только при такой температуре, при которой энергия теплового движения окажется достаточной для разрыва ионных межмолекулярных связей и «расторпомится» молекулярная подвижность в этих областях.

У привитых сополимеров стирол–МАК и натриевых и кадмневых иономеров на их основе наблюдается интенсивный α -процесс, величина которого пропорциональна содержанию МАК (4–13 мол.%) и слабо зависит от степени нейтрализации (рис. 3). Температура максимума α -процесса для всех изученных образцов лежит в пределах 130–138°.

У исходного ПС наблюдается максимум $\text{tg } \delta$ при 130°, связанный с сегментальной подвижностью. При бромировании ПС максимум $\text{tg } \delta$ возрастает более чем в 6 раз (при бромировании увеличивается дипольный момент мономерного звена) и несколько смещается в сторону высоких температур (136°).

Следует отметить, что при фотохимическом бромировании происходит заметная деструкция макромолекул ПС, что подтверждается данными термомеханических исследований. Так, если для исходного ПС $T_p=100^\circ$ и $T_t=206^\circ$, то после бромирования температура текучести значительно сдвигается в область низких температур $T_t=123^\circ$. У привитых сополимеров и их натриевых и кадмневых иономеров со степенью нейтрализации 10–90% область высокоэластического состояния отсутствует: после размягчения образцы переходят сразу в вязкотекущее состояние ($T_p=T_t=100–120^\circ$).

Можно было ожидать, что иономеры на основе привитых сополимеров по своим свойствам (термомеханическим, диэлектрическим и т. п.) будут близки к иономерам блок-сополимеров, поскольку характер агрегации солевых групп и, следовательно, обусловленные этой агрегацией физические свойства должны быть примерно сходны. Так будет только в том случае, если длина блоков привитой поли-МАК достаточно велика.

Если же блоки привитой поли-МАК короткие (несколько мономерных звеньев), то иономеры привитых сополимеров будут близки по своим свойствам к иономерам статистических сополимеров.

Термомеханические и диэлектрические исследования свидетельствуют, что в данном случае свойства иономеров привитых сополимеров подобны свойствам иономеров статистических сополимеров. То есть короткие цепи привитой поли-МАК распределены статистически вдоль цепи макромолекулы ПС. Совпадение T_p и T_t , весьма слабая зависимость T_t и температуры максимума $\text{tg } \delta$ α -процесса от степени нейтрализации для иономеров привитых сополимеров стирол–МАК обусловлены, по-видимому, их сравнительно низкой молекулярной массой (бромированный ПС, на который осуществлялась прививка поли-МАК, имел $M_n \approx 4,2 \cdot 10^4$).

Таким образом, различный характер распределения звеньев МАК в статистических, блок- и привитых сополимерах приводит к различному характеру агрегации солевых групп в соответствующих иономерах и, как следствие, к различным физическим свойствам иономеров статистических, блок- и привитых сополимеров стирол–МАК, что отчетливо проявляется в диэлектрической релаксации и термомеханическом поведении этих иономеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ionic Polymers, ed. L. Holliday, Applied Science, N. Y., 1975.
2. A. Eisenberg, M. King, Ion Containing Polymers — Physical Properties and Structure, Academic Press, N. Y., 1977.
3. A. Eisenberg, Macromolecules, 3, 147, 1970.
4. О. А. Пономарев, И. А. Ионова, Высокомолек. соед., A16, 1023, 1974.
5. I. M. Hodge, A. Eisenberg, Macromolecules, 11, 283, 1978.
6. С. Р. Рафиков, Ю. Б. Монаков, И. А. Ионова, Г. П. Гладышев, А. А. Андрусенко, О. А. Пономарев, А. И. Воробьева, А. А. Берг, Л. Ф. Антонова, Э. И. Аблякимов, М. Ф. Сисин, А. А. Смородин, Высокомолек. соед., A15, 1974, 1973.
7. M. H. Jones, Canad. J. Chem., 34, 948, 1956.
8. Л. Ф. Антонова, И. А. Ионова, Г. В. Леплянин, С. Р. Рафиков, ВИНИТИ, Деп. № 3026—75, 1975.
9. Л. Ф. Антонова, Г. В. Леплянин, Е. Е. Заев, С. Р. Рафиков, Высокомолек. соед., A20, 687, 1978.
10. В. И. Ионов, И. С. Станчиц, Приборы и техника эксперимента, 1976, № 3, 275.
11. Б. И. Сажин, Электрические свойства полимеров, «Химия», 1970.

УДК 541.64:542.945.22

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ПРОЦЕССА СУЛЬФИРОВАНИЯ ОЛИГОМЕРНЫХ АРИЛЕНОВ

Григоровская В. А., Давыдова Г. И., | Берлин А. А.

Изучение полимераналогичных превращений олигомеров с системой сопряжения, характеризующихся высокой устойчивостью к термическим, термоокислительным и радиационным воздействиям, представляется весьма интересным и актуальным. В настоящей работе исследованы олигоарилены на основе нафталина (ПН) [1], синтезированные в октане при 90°. Основной структурной единицей ПН является 1,4-дизамещенное нафтиленовое звено [2].

Сульфирование проводили обработкой ПН концентрированной серной кислотой при 40–140°. Очистку от солей, образовавшихся при нейтрализации избытка H_2SO_4 щелочью, осуществляли при помощи электродиализа в трехкамерном диализаторе. ИК-спектры полученных продуктов снимали по стандартной методике на приборе UR-20. Степень сульфирования (количество SO_3H -групп на мономерное звено олигоарилена) определяли потенциометрическим титрованием КОН на автоматическом титриметре «Radiometer».

Наибольшей интенсивностью в ИК-спектрах продуктов сульфирования ПН характеризуются полосы 1040 и 1200 cm^{-1} , относящиеся к колебаниям SO_3H -групп. Относительная интенсивность этих полос тем выше, чем выше степень сульфирования олигоарилена, по данным потенциометрического титрования. Так, для сульфокислоты ПН, содержащей 0,64 сульфогруппы на звено, отношение оптических плотностей $D_{1040}/D_{1800}=2,39$; $D_{1200}/D_{1800}=2,72$; для сульфокислоты, содержащей 2,21 сульфогруппы на звено, соответствующие значения равны 4,41 и 5,65.

В ИК-спектрах сульфирированных ПН обнаруживается также полоса в области 610–620 cm^{-1} , относящаяся к валентным колебаниям $\rightarrow S=O$. Вместе с тем относительная интенсивность полос поглощения 750 и 820 cm^{-1} , характерных для внеплоскостных деформационных колебаний нафтиленовых колец исходного ПН, резко уменьшается. Однако наличие достаточно интенсивной полосы 1625 cm^{-1} свидетельствует о сохранении в сульфирированных продуктах ароматической структуры, присущей исходным олигоариленам.

В области внеплоскостных деформационных колебаний ароматических колец, начиная со степени сульфирования 1,3 SO_3H -группы на звено, появляется сильная полоса 870 cm^{-1} , характерная для изолированного атома