

УДК 541.64:539.199

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИОНОГЕННЫХ ГРУПП НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ ПОДВИЖНОСТЬ В ПОЛИЭФИРМАЛЕИНАТЕ

Фабуляк Ф. Г., Ноенко В. Г., Липатов Ю. С.

Приведены результаты диэлектрических измерений полиэфирмалеинатных композиций с различными ионогенными добавками. Исследование релаксационных процессов дали возможность показать, что введение в ходе синтеза ионогенных добавок существенно изменяет свойства полиэфирных трехмерных полимеров. При этом изменяется молекулярная подвижность и плотность упаковки.

В последнее время большое значение приобретают исследования полимерных систем, содержащих ионогенные группы. В работе [1] проведено всестороннее и глубокое обобщение существующего положения в области ионсодержащих полимеров, путях синтеза полиуретановых иономеров, охарактеризованы их свойства и перспективы применения. В ней рассмотрены также вопросы структурообразования, ассоциации ионных групп, мицеллообразование в коллоидных системах. Проведенный анализ позволил предположить, что введение в состав полимерной композиции ионогенных групп кислотного характера или солей в качестве модифицирующих добавок приведет к появлению новых свойств. Поэтому представляло интерес провести исследование таких систем.

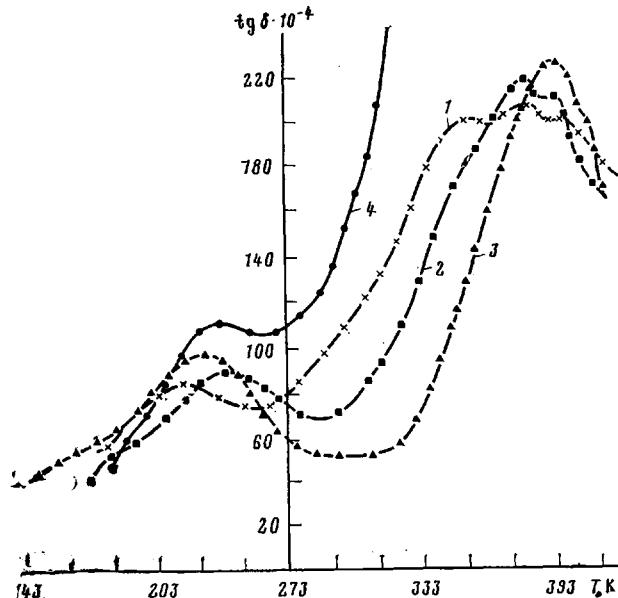
Цель данной работы состояла в изучении молекулярной подвижности в полиэфирмалеинатах, в трехмерную сетку которых в ходе синтеза вводились ионогенные группы, и выявить их влияние на протекание процессов диэлектрической релаксации.

Для проведения исследований использовали полиэфирмалеинат с $M=1600$. В качестве сшивающего агента применяли стирол. Отверждение проводили в присутствии редокс-системы при комнатной температуре. В качестве ионогенных добавок использовали акриловую кислоту (АК), метакриловокислый калий (К-МАК) и 4,4-диамин-3,3-дихлордифенилметан (ДАДХФ). В процессе отверждения двойные связи АК и К-МАК раскрываются, и эти добавки наряду со стиролом являются сшивающими агентами. Степень конверсии уменьшается только в исследуемой системе, содержащей ДАДХФ. Это видно из того, что отмышка в ацетоне в аппарате Сокслетта приводит к уменьшению массы образцов на 0,2% для композиции, содержащей АК, на 0,3% для композиций, содержащих АК и К-МАК одновременно, и на 1% для образцов, содержащих АК, К-МАК и ДАДХФ. Содержание добавок в композиции для получения исследуемых сополимеров составляло соответственно (вес. ч.): АК 10, К-МАК 1 и ДАДХФ 0,5. Образцы для измерений представляли собой пленки толщиной 300–400 мкм. Измерения проводили на мосте переменного тока в интервале частот 0,1–200 кГц. Равновесие моста достигалось с помощью нульприбора типа Ф-580.

Как видно из рисунка, для исходного полиэфирмалеината и полиэфирмалеината, модифицированного введением АК или АК и К-МАК одновременно, процессы релаксации сегментов трехмерной сетки наблюдаются при 343–383 К, а дипольно-групповой процесс – при низких температурах (ниже 243 К). Следует обратить внимание на основной процесс релаксации сетки исходного полимера, размытый максимум которого разделяется на три пика (при 346, 378, 394 К), в то время как у полимера, содержащего АК, обнаруживаются только два пика (при 371 и 380–381 К). При сопоставлении приведенных температурных зависимостей видно, что для системы, содержащей 10 вес. ч. АК, основной процесс дипольно-сегментальной релаксации смещается в сторону высоких температур на 2–3°. Дипольно-групповой процесс релаксации также смещается в сторону высоких температур, однако смещение оказывается значительно большим и

составляет 18° . Если в отверженной полиэфирной композиции одновременно содержится АК и К-МАК, то наблюдается один процесс сегментальной релаксации, который смещается от среднего на $15-16^\circ$ (рисунок, кривые 2, 3), в то время как для исследуемой системы с АК это смещение составило только $2-3^\circ$ (кривая 2).

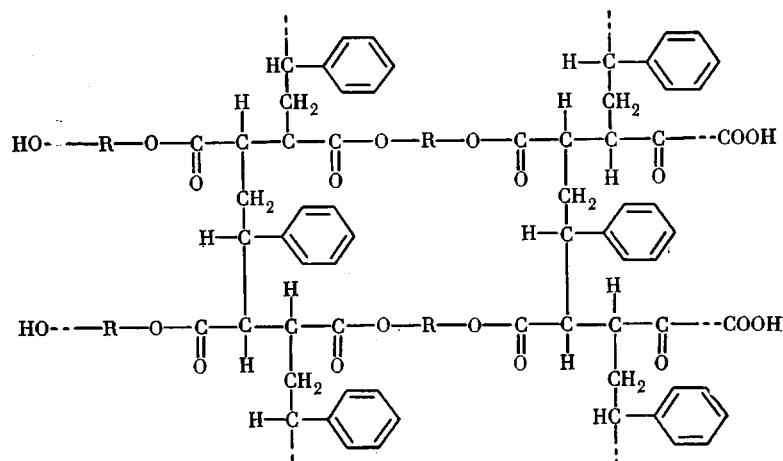
При рассмотрении дипольно-группового процесса релаксации видно, что если для системы с АК наблюдается смещение пика в сторону высоких температур на 18° , то для образца, содержащего одновременно АК и К-МАК, процесс релаксации смещается в сторону высоких температур только на 12° . Если в исследуемом образце одновременно содержится АК, К-МАК и ДАДХФ, то процесс сегментальной релаксации сетки маскируется фоном большого роста диэлектрических потерь, вызванных электро-



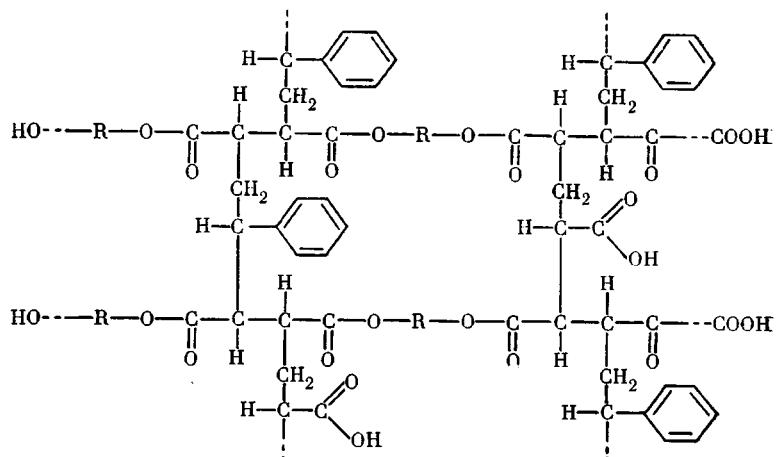
Температурная зависимость $\text{tg } \delta$ исходного полимера на основе полиэфирмалеинатного связующего (1), а также композиций с добавками АК (2), АК и К-МАК (3), АК, К-МАК и ДАДХФ (4)

проводностью. Дипольно-групповой процесс проявляется при 242 K , а смещение по отношению к исходной системе составляет 16° . Возрастание $\text{tg } \delta$ для системы, содержащей АК, К-МАК и ДАДХФ, связано с большой электропроводностью, что не имеет места для систем, содержащих одновременно АК и К-МАК. Это доказывает, что повышение электропроводности характерно только для полимера, содержащего все три добавки. Очевидно, рост диэлектрических потерь обусловлен электропроводностью исследуемого материала, так как $\text{tg } \delta$ при заданной частоте зависит от удельной электропроводности γ , возрастающей с ростом температуры по экспоненциальному закону [2].

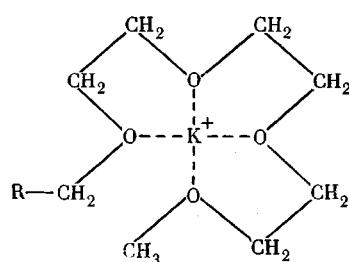
Были рассчитаны также значения энергии активации релаксационного процесса исследуемых систем, которые оказались следующими (в кДж/моль): для исходного полимера 204, для полимера, содержащего АК, 212 и для системы, содержащей одновременно АК и К-МАК, 228. Отсюда видно, что энергия активации коррелирует с величинами смещений максимумов $\text{tg } \delta$: процессам релаксации, характеризующимся большими смещениями в сторону высоких температур, соответствуют более высокие значения энергии активации. Остановимся на анализе причин возрастаания значений $\text{tg } \delta$ в трехмерном сополимере полиэфирмалеината с АК, К-МАК и ДАДХФ. Для этого рассмотрим возможные структуры фрагментов сетки. В исходном полимере олигомерные цепи ненасыщенного полиэфира сшивают только стирол.

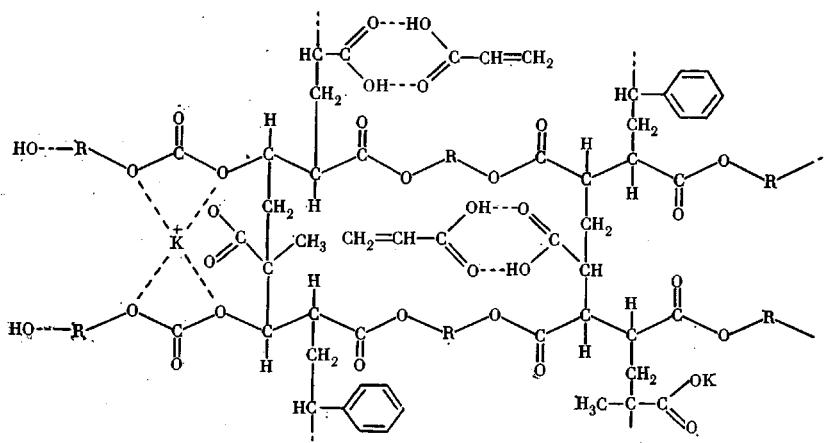


В полимере, содержащем АК, последняя может спивать олигомерные цепи наряду со стиролом. Часть кислоты, не вступившая в реакцию, образует с макромолекулой водородные и другие связи.

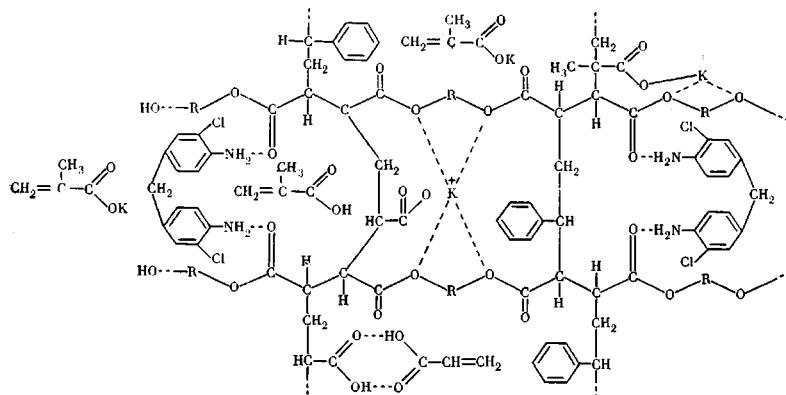


В полимере, содержащем в качестве добавок одновременно АК и К-МАК, спивание олигомерных цепей происходит с их участием, а избыточное количество ионогенных добавок вступает во взаимодействие с макромолекулами, образуя узлы физических связей, а также ассоциаты, обладающие электрическим зарядом и химически связанные с основной цепью макромолекулы.





Физическое взаимодействие К-МАК с основной цепью макромолекулы возможно за счет координации кислородных атомов вокруг иона калия благодаря высокой подвижности цепи [3, 4]. Однако в системе, содержащей не только АК и К-МАК, но и ДАДХФ, не все молекулы АК и К-МАК образуют химические связи с активными участками макромолекулы, так как некоторые возможные вакансии занимает ДАДХФ, который группами NH_2 взаимодействует с группами $\text{C}=\text{O}$ олигомера. Это создает стерические препятствия для химического взаимодействия ионных добавок или стирола с олигомером. Поэтому в такой системе часть мономеров находится в несвязанном состоянии, как это показано на приведенной схеме.



Из сказанного следует, что значительный рост диэлектрических потерь при высоких температурах, обусловленный большой электропроводностью исследуемой системы, связан с наличием в исследуемом полимере свободных молекул сшивящих мономеров (АК, К-МАК стирола), а также различного рода примесей и их ассоциатов, которые являются центрами проводимости. Поэтому можно сказать, что в полимерах, содержащих ионогенные добавки, электропроводность проявляется только тогда, когда эти добавки не связаны с макромолекулами ни химическими, ни физическими связями.

Из приведенных результатов видно, что наличие ионогенной добавки приводит к существенным изменениям диэлектрической релаксации, так как наряду с сеткой физических и ковалентных связей образуются ион-дипольные связи и сшивки через атомы металла, вводимого в форме К-АК при одновременном добавлении АК и К-МАК. Это приводит к значительному смещению максимума $\text{tg } \delta$ процесса сегментальной релаксации в сторону более высоких температур (таблица). Уменьшение смещения дипольно-группового процесса релаксации для систем, содержащих одновременно АК и К-МАК, по сравнению с системой, содержащей только АК, свидетельствует об уменьшении плотности упаковки макромолекул

**Значения температур проявления максимумов процессов релаксации (T_{\max})
и энергии активации (E_a) процессов релаксации сегментов сетки**

Состав	T_{\max} , К		E_a , кДж/моль
	дипольно-сегментальный процесс релаксации	дипольно-групповой процесс релаксации	
Исходный полимер	356, 378, 394	223	204
Полиэфир с добавкой АК	380, 392	256	212
Полиэфир с добавкой АК и К-МАК	393	233	228
Полиэфир с добавкой АК, К-МАК и ДАДХФ		240	

в полимере, содержащем обе ионогенные добавки. Другая причина изменения смещения релаксационного процесса, возможно, обусловлена тем, что ионогенные группы могут связывать имеющиеся в системе остатки непрореагировавшего полимера и примеси, поскольку полной конверсии спивающего мономера достичь нельзя. Это видно из того, что из исходного полимера выделяется больше низкомолекулярных продуктов, чем из ионсодержащих полимеров (2% и 1,8–1,9% соответственно).

Таким образом, проведенные исследования показывают, что свойства полиэфирных трехмерных полимеров существенно изменяются при введении в систему ионогенных соединений. При этом изменяются молекулярная подвижность и плотность упаковки. Из изложенного можно заключить, что таким путем можно существенно изменять свойства полимерных композиционных материалов, применяя для их получения в качестве связующих ионогенные группы различной химической природы, так как в таких полимерах возникают дополнительные взаимодействия, создаваемые ионогенными группами.

ЛИТЕРАТУРА

- Липатов Ю. С., Ноенко В. Г. Синтез и физикохимия полимеров, 1977, вып. 21, с. 83.
- Сажин Б. И. Электрические свойства полимеров. Л.: Химия, 1970, с. 212.
- Житинкина А. К., Тараканов О. Г., Толстых Н. А., Денисов А. В., Медведь З. Н. Синтез и физикохимия полимеров, 1977, вып. 21, с. 3.
- Энгелис С. Г., Тигер Р. П. Кинетика реакций в жидкой фазе. М.: Химия, 1973, с. 415.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
27.II.1984

STUDY OF IONOGENIC GROUPS EFFECT ON MOLECULAR MOBILITY IN POLYESTERMALEATE

Fabulyak F. G., Noenko V. G., Lipatov Yu. S.

Summary

The results of dielectrical measurements of polyestermaleate composites with various ionogenic additives are discussed. The study of relaxational processes demonstrates the essential change of properties of polyester three-dimensional polymers as a result of introducing of ionogenic additives in the course of synthesis. The molecular mobility and packing density are also changed.