

УДК 541.64:542.954

**СВОЙСТВА НЕРЕГУЛЯРНЫХ
ПОЛИ-(АРИЛАТ-АРИЛЕНСУЛЬФОНОКСИДОВ) НА ОСНОВЕ
ОЛИГОАРИЛЕНСУЛЬФОНОКСИДОВ С РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНЬЮ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

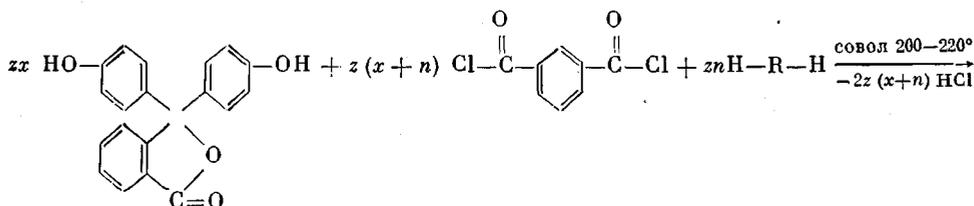
*Широкова Л. В., Сторожук И. П., Воищев В. С.,
Белоглазов В. А., Еремин В. С., Валецкий П. М.,
Роговина Л. З., Слонимский Г. Л., Виноградова С. В.,
Куршак В. В.*

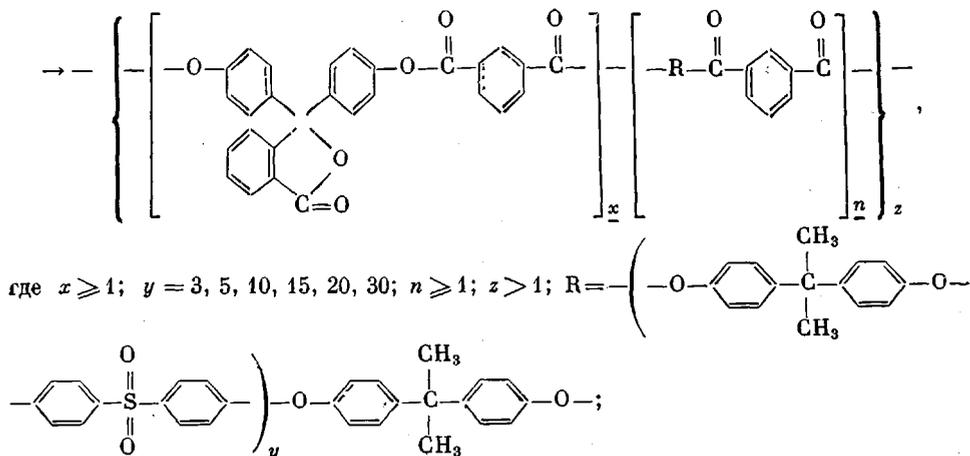
Исследованы свойства нерегулярных поли-(арилат-ариленсульфон-оксидных) блок-сополимеров, полученных совместной поликонденсацией дихлорангидрида изофталевой кислоты, фенолфталеина и олигоариленсульфоноксида с концевыми гидроксильными группами и степенью полимеризации n от 3 до 30. Установлено, что резкое изменение свойств сополимеров одинакового химического брутто-состава, в частности понижение вязкости расплавов, наступает при появлении микросегрегации полиарилатной и полиариленсульфоноксидной фаз в блок-сополимерах.

Поли-(арилат-ариленсульфоноксиды) относятся к полиблочным блок-сополимерам поликонденсационного типа, в которых составляющие блочные компоненты достаточно близки по свойствам и обладают высокими температурами размягчения [1]. В связи с этим микросегрегация фаз в таких блок-сополимерах затруднена, и можно было ожидать, что свойства их будут монотонно изменяться с изменением состава аналогично статистическим сополимерам или смесям совмещающихся гомополимеров. Однако было установлено [2], что некоторые свойства поли-(арилат-ариленсульфоноксидов), в частности реологические, испытывают резкое изменение по достижении определенного содержания олигоариленсульфоноксидных блоков в блок-сополимере: эффективная вязкость расплава становится на 2,0–2,5 порядка ниже, чем у более высоковязкого сложного ароматического полиэфира — полиарилата.

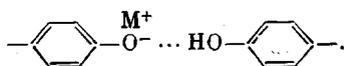
Указанный эффект, а также некоторые другие эффекты были обнаружены при введении в блок-сополимер олигоариленсульфоноксидных блоков со степенью полимеризации $n=10$. Представляло интерес исследовать влияние на свойства поли-(арилат-ариленсульфоноксидов) степени полимеризации олигоариленсульфоноксидных блоков при одинаковом их содержании в блок-сополимере.

Поли-(арилат-ариленсульфоноксидные) блок-сополимеры, арилатные фрагменты в которых соответствовали гомополиарилату Ф-1, были получены по известной методике [2] высокотемпературной поликонденсацией олигоариленсульфоноксида, фенолфталеина и дихлорангидрида изофталевой кислоты.

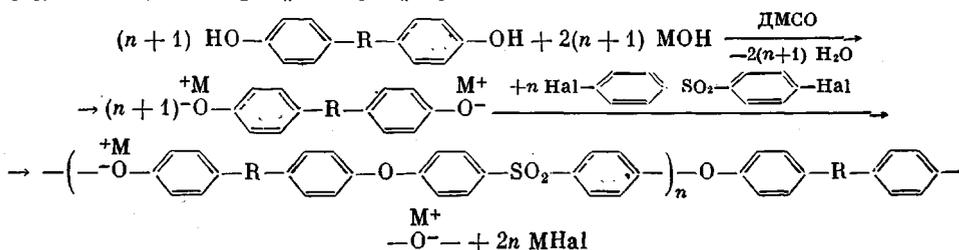




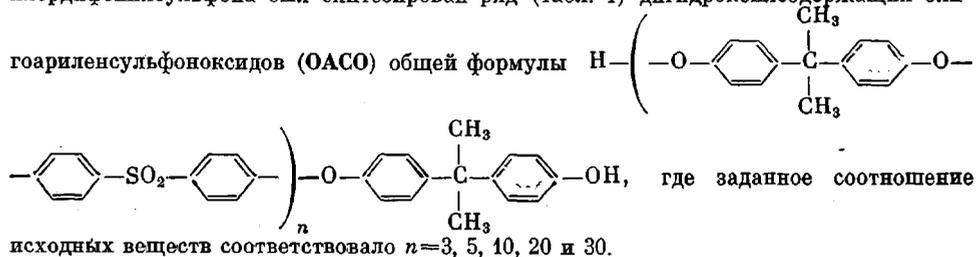
x, n – символы, обозначающие нерегулярное распределение блоков по макроцепи. При таком методе синтеза блок-сополимеров предварительно получают лишь олигоарилсульфоноксидные блоки, что в значительной мере облегчает синтез и позволяет в широком диапазоне регулировать состав блок-сополимеров. Так, в настоящей работе были получены исходные олигоарилсульфоноксиды со степенью полимеризации от 3 до 30. Необходимым требованием при синтезе олигоарилсульфоноксидов является отсутствие воды в реакционной смеси, так как она приводит к гидролизу динатриевых солей бисфенолов, следующим за ним процессам щелочного гидролиза 4,4'-дихлордифенилсульфона и к появлению водородных связей



Образование таких водородных связей нарушает заданное стехиометрическое соотношение щелочной соли бисфенола и 4,4'-дихлордифенилсульфона, что сильно влияет на ММ образующегося олигоарилсульфоноксида и исключает возможность регулирования ММ олигомеров путем обрыва цепи монофенолятами бисфенолов. Поэтому вторым обязательным требованием при синтезе олигоарилсульфоноксидов с заданной ММ является эквивалентное количество щелочи по отношению к бисфенолу [3], а не к 4,4'-дихлордифенилсульфону



Исходя из этих предпосылок, на основе 2,2-бис-(4-оксифенил)пропана и 4,4'-дихлордифенилсульфона был синтезирован ряд (табл. 1) дигидроксилсодержащих оли-



Некоторые свойства полученных на их основе блок-сополимеров приведены в табл. 2. Следует подчеркнуть, что ММ сополимеров практически одинаковы и составляют 40 000–50 000, что позволяет нам провести объективное сравнение их свойств, в частности реологических, в зависимости от длины ОАСО-блоков.

Блоки ОАСО малой длины ($n=3$ и 5), очевидно, оказывают пластифицирующее действие на полиарилатную матрицу, образуя с ней одну фазу.

Таблица 1

Свойства олигоариленсульфоноксидов

Степень полимеризации ОАСО	$\eta_{пр}$ дл/г (25° в ТХЭ *)	Содержание ОН-групп, %		\bar{M}_n			T_g^{***} размягч
		вычислено	найдено **	вычислено	по данным эбуллиоскопии	по содержанию ОН-групп	
3	0,11	2,18	—	1556	1700	—	145
5	0,12	1,39	1,27	2441	2350	2670	160
10	0,20	0,73	0,60	4654	4400	5660	180
15	0,28	0,50	0,52	6870	6350	6540	185
20	0,30	0,37	0,38	9079	9300	8950	190
30	0,32	0,25	0,27	13 504	10 300	12 590	190

* Тетрахлорэтан.

** Спектрофотометрическим методом.

*** Определяли по термомеханическим кривым, полученным при нагрузке 0,08 МПа.

Таблица 2

Свойства поли-(арилат-ариленсульфоноксидных) блок-сополимеров *

Полимер, №	Степень полимеризации ОАСО	$\eta_{пр}$ дл/г (25° в ТХЭ)	$\bar{M}_w^{**} \cdot 10^{-3}$	T_g размягч.	Механические свойства пленок		
					$\sigma_{вв}$	σ_p	$\epsilon, \%$
1	Ф-1	0,70	50	270	—	90	8
2	3	0,62	45	240	108	99	25
3	5	0,60	40	250	106	96	25
4	10	0,60	44	250	105	99	40
5	15	0,60	42	250	106	98	40
6	20	0,56	40	255	103	96	40
7	30	0,57	40	255	102	95	40
8	ПАСО ***	0,50	64	190	92	82	90

* Содержание ОАСО в блок-сополимерах 10 вес. %.

** Измерены методом светорассеяния в растворе в ТГФ в лаборатории исследования полимеров ИНЭОС АН СССР.

*** Полиариленсульфоноксид.

Это способствует повышению эластичности и упорядоченности полиарилата, что проявляется в высоких значениях предела вынужденной эластичности $\sigma_{вв}$ и в более высоких, чем у гомополиарилата Ф-1, значениях разрывной прочности σ_p с одновременным возрастанием деформируемости ϵ . С увеличением длины ОАСО $\sigma_{вв}$ и σ_p уменьшаются, а удлинение ϵ возрастает, сохраняя постоянное значение $\sim 40\%$ при $n=20$ и 30. Поскольку содержание ОАСО в блок-сополимере при этом не изменяется, наблюдаемые изменения, вероятно, являются следствием микросегрегации, т. е. выделения ОАСО в отдельную фазу по мере увеличения их степени полимеризации. В результате этого механические свойства блок-сополимеров с увеличением длины ОАСО все больше определяются свойствами полиариленсульфоноксида. Это подтверждается и тем, что температура размягчения блок-сополимеров с увеличением степени полимеризации ОАСО-блоков повышается от 240 до 255°, т. е. уменьшается их совместимость с полиарилатной матрицей и как следствие уменьшается пластифицирующий эффект, вызываемый этими блоками.

Далее были изучены реологические свойства блок-сополимеров. Была измерена вязкость концентрированных растворов (22% в тетрахлорэтане при 25°) и вязкость расплавов сополимеров при 290°. Кривые течения в обоих случаях типичны для ньютоновских жидкостей, и только для блок-сополимера с $n=3$ наблюдается незначительное отклонение от ньютоновского течения. Из табл. 3 видно, что при малых размерах ОАСО-блоков ($n=3$ и 5) происходит постепенное уменьшение вязкости как в растворе,

Вязкость растворов и расплавов поли-(арилат-ариленсульфоноксидных) блок-сополимеров с различной длиной ОАСО *

Степень полимеризации ОАСО	Эффективная вязкость 22%-ных растворов блок-сополимеров в ТХЭ при 25°, Па·с	Эффективная вязкость расплавов блок-сополимеров при 290°, Па·с
Ф-1	4400	10 ^{10,0}
3	710	10 ^{9,9}
5	625	10 ^{9,0}
10	400	10 ^{7,8}
15	450	10 ^{7,8}
20	405	10 ^{7,6}
30	400	10 ^{7,5}
ПАСО	750	10 ^{6,0}

* Измерение вязкости растворов проводили на ротационном вискозиметре «Реотест» в области скоростей сдвига $\dot{\gamma}=16-243 \text{ с}^{-1}$, а вязкости расплавов — на капиллярном вискозиметре МВ-2 при постоянном напряжении $6 \cdot 10^5 \text{ дин/см}^2$, диаметре капилляра 0,315 и длине 8 мм.

так и в расплаве, а начиная с $n=10$ вязкость практически не зависит от размера ОАСО-блоков.

Можно предположить, что такое заметное понижение вязкости, в первую очередь расплавов блок-сополимеров, также обусловлено микросегрегацией в них полиарилатной и полиариленсульфоноксидной фаз, которая в растворе облегчается по сравнению с твердым состоянием блок-сополимера.

В связи с вышеизложенным, фазово-агрегатное состояние поли-(арилат-ариленсульфоноксидных) блок-сополимеров было исследовано нами диэлектрическим методом. На рис. 1 приведены температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\lg \operatorname{tg} \delta$, измеренных на частоте 800 Гц. Как видно, для всех блок-сополимеров наблюдается максимум в области от -30 до -40° , обусловленный дипольно-групповой релаксацией фрагментов основной цепи, включающих полярные группы. Величины максимумов практически совпадают, а энергии активации этого процесса лежат в пределах от 0,4 до 0,7 эВ и уменьшаются с увеличением n (0,7 эВ для сополимера с $n=5$ и 0,4 эВ с $n=30$).

В области 300° наблюдается интенсивный максимум диэлектрических потерь, обусловленный размораживанием сегментальной подвижности полиарилатной матрицы. Эффективная энергия активации этого максимума и интенсивность его практически не зависят от степени полимеризации ОАСО-блоков ($E_a=5,0 \text{ эВ}$). При степенях полимеризации ОАСО-блоков с $n=15, 20$ и 30 (рис. 1, кривые 5-7) на температурных зависимостях $\lg \operatorname{tg} \delta$ появляется дополнительный максимум в области 230° , интенсивность которого значительно повышается с увеличением n . Исходя из того, что в этой области температур для гомополимера полиариленсульфоноксида наблюдается максимум $\operatorname{tg} \delta$, обусловленный размораживанием его сегментальной подвижности, можно заключить, что при степенях полимеризации олигоариленсульфоноксидных блоков выше 15 и их содержании 10 вес. % в блок-сополимерах наблюдается микрофазовое расслоение с выделением полиариленсульфоноксидной фазы из полиарилатной матрицы. Эффективная энергия активации этого максимума лежит в пределах 4,3-4,8 эВ.

На рис. 2 приведены температурные зависимости плотности тока термостимулированной деполаризации для исследованных блок-сополимеров в области температур $120-280^\circ$. В области $255-260^\circ$ для всех образцов наблюдается интенсивный максимум тока термостимулированной деполаризации, природа которого, очевидно, та же, что и высокотемпературного максимума диэлектрических потерь при 300° . Этот максимум соответствует температуре размягчения блок-сополимеров при термомеханических испытаниях. Так же как и при диэлектрических измерениях, при степенях

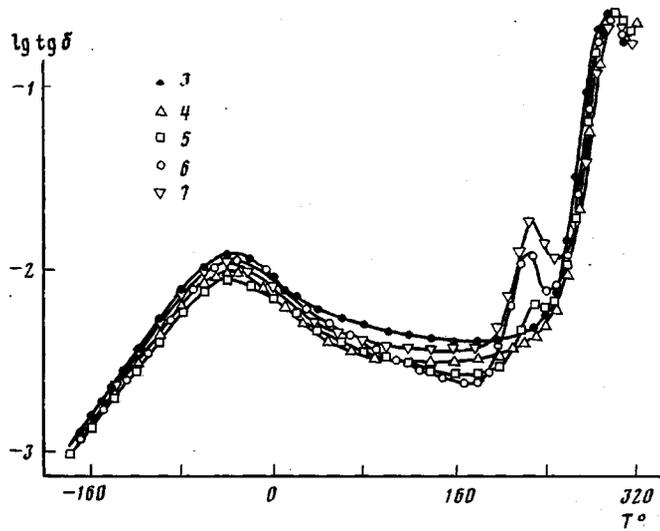


Рис. 1. Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь блок-сополимеров на основе олигоарилсульфоноксидов с различной степенью полимеризации. Здесь и на рис. 2 цифры у кривых соответствуют номерам полимеров в табл. 2

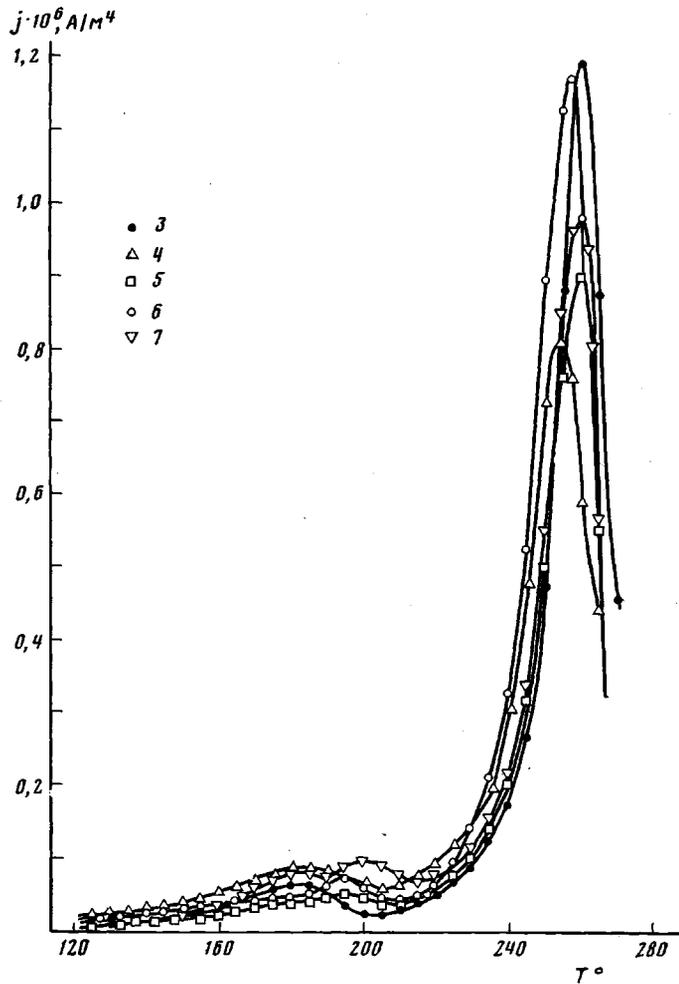


Рис. 2. Температурная зависимость плотности тока термостимулированной деполяризации блок-сополимеров на основе олигоарилсульфоноксидов с различной степенью полимеризации

полимеризации олигоариленсульфоноксидных блоков $n=15, 20$ и 30 на температурных зависимостях плотности тока термостимулированной деполаризации появляется дополнительный максимум в области $195-200^\circ$, т. е. в области температур размягчения полиариленсульфоноксида [4]. При $n=3$ и 5 этот максимум не наблюдается.

Кроме того, для всех блок-сополимеров в области 180° проявляется еще один процесс на кривых токов термостимулированной деполаризации в виде максимума или перегиба. Природа этого максимума, очевидно, связана со смещением при поляризации ионов примесей, поскольку в этой же области температур наблюдается максимум тока термостимулированной деполаризации для полиарилата Ф-1, величина которого понижается после электроочистки.

Совокупность всех приведенных данных позволяет предположить, что при малых размерах олигоариленсульфоноксидных блоков ($n=3$ и 5) блок-сополимер, содержащий 10 вес. % этих блоков, представляет собой однофазную систему, в которой короткие блоки олигоариленсульфоноксида оказывают пластифицирующее действие на полиарилат, способствуя возрастанию молекулярной подвижности последнего. Для блок-сополимера на основе олигоариленсульфоноксидного блока с $n=10$ методами электрической спектроскопии микросегрегация (появление температуры размягчения полиариленсульфоноксидной фазы) уверенно не установлена, но она наблюдается при исследовании релаксационных переходов методом механических потерь¹.

Все эти данные указывают на то, что в поли(арилат-ариленсульфоноксидах), несмотря на высокие температуры размягчения обоих компонентов, наблюдаются те же закономерности микросегрегации фаз в зависимости от состава и его влияния на свойства сополимеров, что и в блок-сополимерах со значительной разницей между температурами размягчения составляющих компонентов. В частности, то же самое наблюдается и в поли(арилат-этиленоксидах) [5, 6]: пластифицирующее влияние при низком содержании второго компонента и невысокой степени полимеризации его блоков, выделение этиленоксидных блоков в отдельную фазу с увеличением их содержания и повышением степени полимеризации, оказывающее определяющее влияние на свойства блок-сополимеров.

В случае поли(арилат-ариленсульфоноксидов) возрастание длины ОАСО-блоков при одном и том же их содержании проявляется так же, как и увеличение содержания ОАСО-блоков в блок-сополимере при степени полимеризации $n=10$ [2]. При содержании ОАСО-блоков 10 вес. % начиная с $n=10$ проявляются свойства ОАСО-фазы, что обуславливает резкое изменение ряда свойств сополимера, приближая их к свойствам полиариленсульфоноксида. Так как наряду с улучшением механических свойств и понижением вязкости расплавов температуры размягчения блок-сополимеров остаются характерными для полиарилатов и достаточно высокими, то можно сделать вывод, что синтез блок-сополимеров такого типа перспективен для решения задачи получения теплостойких и одновременно легко перерабатываемых термопластов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Валецкий П. М., Сторожук И. П. Успехи химии, 1979, т. 48, вып. 1, с. 75.
2. Сторожук И. П., Широкова Л. Б., Валецкий П. М., Роговина Л. З., Никифорова Г. Г., Виноградова С. В., Коршак В. В., Слонимский Г. Л. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 1, с. 152.
3. Сторожук И. П., Бахмутов В. И., Микитаев А. К., Валецкий П. М., Мусаев Ю. И., Коршак В. В., Федин Э. И. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 8, с. 1800.
4. Воищев В. С., Белоглазов В. А., Сторожук И. П., Мордвинов В. В., Валецкий П. М., Виноградова С. В., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 10, с. 2197.
5. Годовский Ю. К., Брауде Л. М., Шибанов Ю. Д., Левин Е. И., Валецкий П. М., Виноградова С. В., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 1, с. 127.

¹ Исследование динамических механических свойств выполнено в лаборатории физики полимеров ИНЭОС АН СССР Ю. П. Квачевым.

6. Роговина Л. З., Крогов Н. И., Незаенко Е. А., Валецкий П. М., Левин Е. И., Генин Я. В., Слонижский Г. Л., Виноградова С. В., Коршак В. В. Высокомолек. соедин. А, 1980, т. 22, № 3, с. 526.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова АН СССР
Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
2.VI.1981.

PROPERTIES OF IRREGULAR
POLY-(ARYLATE-ARYLENE SULFONOXIDES) ON THE BASIS
OF OLIGOARYLENE SULFONOXIDES HAVING VARIOUS DEGREE
OF POLYMERIZATION

*Shirokova L. B., Starozhuk I. P., Votshchev V. S.,
Beloglazov V. A., Yeregin V. S., Valetskii P. M.,
Rogovina L. Z., Slonimskii G. L., Vinogradova S. V.,
Korshak V. V.*

Summary

The properties of irregular poly-(arylate-arylene sulfonoxide) block copolymers synthesized by copolycondensation of isophthalic dichloride, phenolphthaleine and oligoarylene sulfonoxide with end hydroxyl groups and having degree of polymerization $n=3-30$ have been studied. The sharp change of properties of copolymers of the same chemical brutto-composition, in particular the decrease of melts viscosity, was found to proceed simultaneously with the appearance of microsegregation of polyarylate and polyarylene sulfonoxide phases in block copolymers. This process depends on the degree of polymerization of oligoarylene sulfonoxide block, and at its content being equal to 10 weight % is observed for $n \geq 10$.