

УДК 541.64:546.224

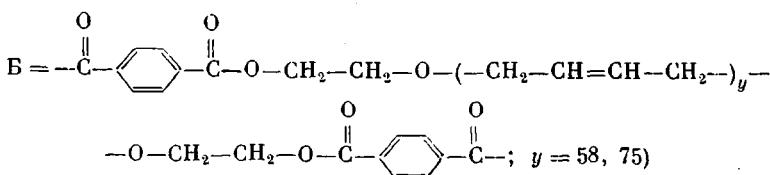
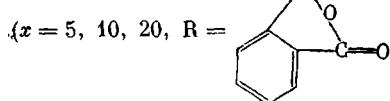
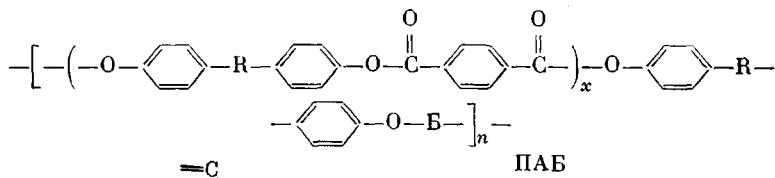
**ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ДВУОКИСИ СЕРЫ
НА ПОЛИБУТАДИЕН- И ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНСОДЕРЖАЩИЕ
БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ**

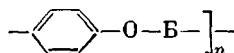
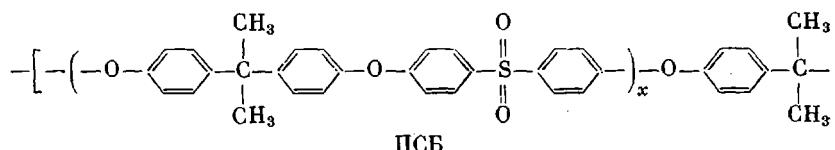
*Боговицза Л. П., Попков Ю. М., Шифрина Р. Р.,
Левин Е. И., Сторожук И. П., Валецкий Г. М.,
Тимашев С. Ф.*

С привлечением различных физико-химических методик исследовано изменение во времени свойств поли-(арилатбутадиеновых), поли-(ариленсульфоноксидбутадиеновых) и поли-(арилатдиметилсилоксановых) блок-сополимеров, находящихся на воздухе и в среде двуокиси серы. Обнаружено, что при воздействии SO_2 в блок-сополимерах происходят необратимые химические изменения, приводящие в случае полибутадиенсодержащих сополимеров к структурированию макромолекул по двойным связям и к увеличению прочностных свойств пленочных образцов, а в случае поли-(арилатдиметилсилоксана) – к расщеплению силоксановых связей и к разрушению образцов. Влажность двуокиси серы не оказывает заметного влияния на характер изменения свойств изученных блок-сополимеров.

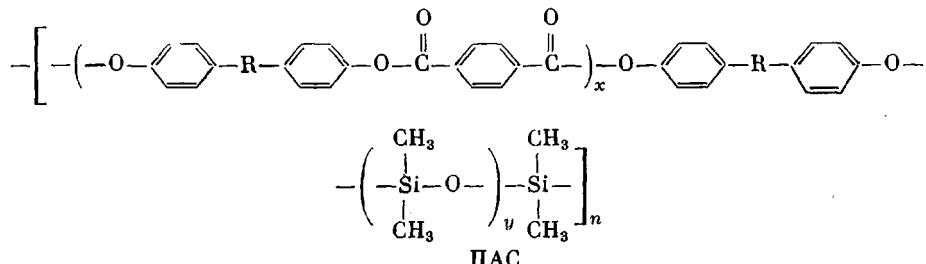
Благодаря удачному сочетанию высокой механической прочности, эластичности, способности к формированию асимметричных мембран и высокой газопроницаемости полибутадиен- и полидиметилсилоксансодержащие блок-сополимеры [1] представляют значительный практический интерес. Однако предварительные исследования показали, что если в газовых смесях содержится двуокись серы, то свойства газоразделительных мембран из таких блок-сополимеров могут необратимо изменяться. В этой связи возникла необходимость специального изучения механизма воздействия диоксида серы на мембранны из газопроницаемых блок-сополимеров. Такому исследованию посвящена настоящая работа.

Мембранны готовили из регулярно чередующихся полиблочных поли-(арилатбутадиеновых) (ПАБ), поли-(ариленсульфоноксидбутадиеновых) (ПСБ) [2] и поли-(арилатдиметилсилоксановых) (ПАС) [3] блок-сополимеров поликонденсационного типа [4], общие структурные формулы которых приведены ниже





($x=3$; Б – то же самое, что и для ПАБ, но с $y=37$)



($x=10$, $y=120$; R – то же самое, что и для ПАБ)

Были исследованы эффекты изменения механических свойств пленок (толщина 50–100 мкм) ПАБ, ПСБ и ПАС, полученных при испарении растворов сополимеров в хлороформе на целлофановой подложке, при длительном хранении пленок на воздухе и при воздействии на них как сухой, так и влажной двуокиси серы (газ пропускали через столб воды высотой 0,1 м). Изучали как нестабилизированные, так и стабилизированные 1 вес.% неозона-Д пленки ПАБ и ПСБ.

Одновременно с помощью спектрофотометра «Перкин-Элмер 580» проводили ИК-спектроскопические исследования тонких пленок (толщина 7–10 мкм) ПАБ, ПСБ, а также пленок ПАС и олигобутадиена с $M=4000$, полученных при испарении их растворов в хлороформе на окошках из КВр. Спектры регистрировали до и после обработки двуокисью серы, а также после дегазирования обработанных в среде SO_2 образцов при 13,33 Па в течение 4 ч при комнатной температуре и 373 К.

Было обнаружено, что в процессе длительного хранения полибутадиенсодержащих блок-сополимеров на воздухе при комнатной температуре происходят необратимые изменения их свойств – старение эластомеров [5]. При этом в большей степени изменяются свойства нестабилизированных блок-сополимеров. Например, для нестабилизированных ПАБ наблюдается понижение приведенной вязкости их растворов, появление гель-фракции и ухудшение физико-механических свойств пленок, отлитых из сополимеров после отделения гель-фракции (табл. 1).

Свойства полибутадиенсодержащих блок-сополимеров изменяются более значительно при обработке их сухой (табл. 2) или влажной SO_2 . Так, при выдержке пленок нестабилизированных поли-(арилатбутадиеновых) блок-сополимеров в среде двуокиси серы в течение 1700 ч прочность пленок при разрыве возрастает в 2–4 раза, а модуль упругости в 1,5–9,0 раз. Относительное удлинение пленок остается практически неизменным. При этом наибольшее увеличение прочности и модуля упругости наблюдается для блок-сополимера с наибольшим весовым содержанием блоков полибутадиена (табл. 1, сополимер 1), наименьшее – для сополимера с минимальным содержанием гибкоцепного блока (табл. 4).

Результаты, полученные при обработке пленок полибутадиенсодержащих блок-сополимеров сухой и влажной SO_2 , оказались идентичными, т. е. влажность среды при комнатной температуре не влияет на характер изменения свойств сополимеров.

Из данных, приведенных в табл. 3 видно, что экспозиция пленок полигибкоцепных блок-сополимеров в среде SO_2 приводит к потере их растворимости. Содержание гель-фракции в сополимере возрастает с увеличением времени экспозиции, а также прямопропорционально содержанию блоков полибутадиена в сополимере. Можно предположить, что изменение свойств полибутадиенсодержащих блок-сополимеров в среде SO_2

Таблица 1

Изменение свойств поли-(арилатбутадиеновых) блок-сополимеров в процессе старения на воздухе в течение 7200 ч

Сополимер, №	Состав блок-сополимера		$\eta_{\text{ппр}}$, м ³ /кг		Механические свойства						Гель-фракция, %	
	$x:y$	$M_x \cdot M_y$	до старения	после старения (воздух, Франция)	σ_i , МПа		E_i , МПа		σ_i , МПа			
					до старения	после старения	до старения	после старения	до старения	после старения		
1	5 : 75	2500 : 4000	0,43	0,08	17	400	32	4	20	40	20	
2	10 : 75	4800 : 4000	0,45	0,13	43	240	130	20	100	100	14	
3	10 : 48	4800 : 2600	0,19	0,14	84	260	350	30	40	400	12	
4	20 : 75	9300 : 4000	0,07	0,068	54	90	430	45	50	750	5	

Примечание. $\eta_{\text{ппр}}$ — приведенная вязкость 0,5%-ных растворов блок-сополимеров в CHCl_3 при 298 К; σ — прочность пленок при разрыве; ε — относительное удлинение пленок при разрыве; E — модуль упругости Юнга.

Таблица 2

Влияние экспозиции поли-(арилатбутадиеновых) блок-сополимеров в среде SO_2 на их механические свойства

Сополимер, №	σ , МПа	ε , %	E , МПа	σ , МПа	ε , %	E , МПа	σ , МПа	ε , %	E , МПа
	исходные образцы (после старения на воздухе)			время экспозиции 500 ч			время экспозиции 1700 ч		
1	4	20	40	11	50	100	26	15	380
2	21	100	100	50	90	450	67	90	700
3	31	40	400	50	65	600	71	80	900
4	45	50	750	70	90	1000	80	50	1100

Таблица 3

Содержание гель-фракции и серы в поли-(арилатбутадиеновых) блок-сополимерах, подвергнутых экспозиции в среде SO_2

Сополимер, №	Содержание гель-фракции, вес. %					Содержание серы, вес. %				
	0	250	500	1200	1700	0	500	1200	1700	2100
1	0	1,58	1,85	5,76	7,02	0	76,5	88,2	90,4	91,7
2	0	1,22	1,95	4,30	4,63	0	77,8	83,5	86,7	87,0
3	0	1,52	1,76	3,52	4,32	0	73,1	77,9	81,6	87,5
4	0	1,25	1,84	3,98	4,16	0	43,4	48,0	50,7	60,0

Примечание. 0—2100 — время экспозиции блок-сополимеров в среде SO_2 в часах.

связано в первую очередь с превращениями по олигобутадиеновым блокам. Эти превращения, по-видимому, заключаются во взаимодействии SO_2 и двойных связей эластомерных блоков, приводящим к раскрытию непредельных связей и к образованию поперечных сульфоновых связей. В пользу этих предположений свидетельствуют данные элементного анализа, указывающие на то, что содержание серы в образцах зависит как от времени экспозиции, так и от состава сополимера (табл. 3).

С использованием методов ИК- и УФ-спектроскопии для исследования эффектов воздействия двуокиси серы на полимерные пленки были получены результаты, согласующиеся с вышеупомянутыми данными. Обработка двуокисью серы пленок стабилизованных и нестабилизованных ПАБ и ПСБ, ПАС и олигобутадиена в течение длительного времени (до 600 ч) приводит к существенным изменениям в их ИК-спектрах, причем некоторые из этих изменений являются общими для вышеуказанных полимеров (рис. 1). Последующая дегазация полимерных пленок, обработанных SO_2 , приводит лишь к незначительным изменениям в ИК-спектрах, из чего следует, что действие SO_2 на полимер не сводится только к физической сорбции.

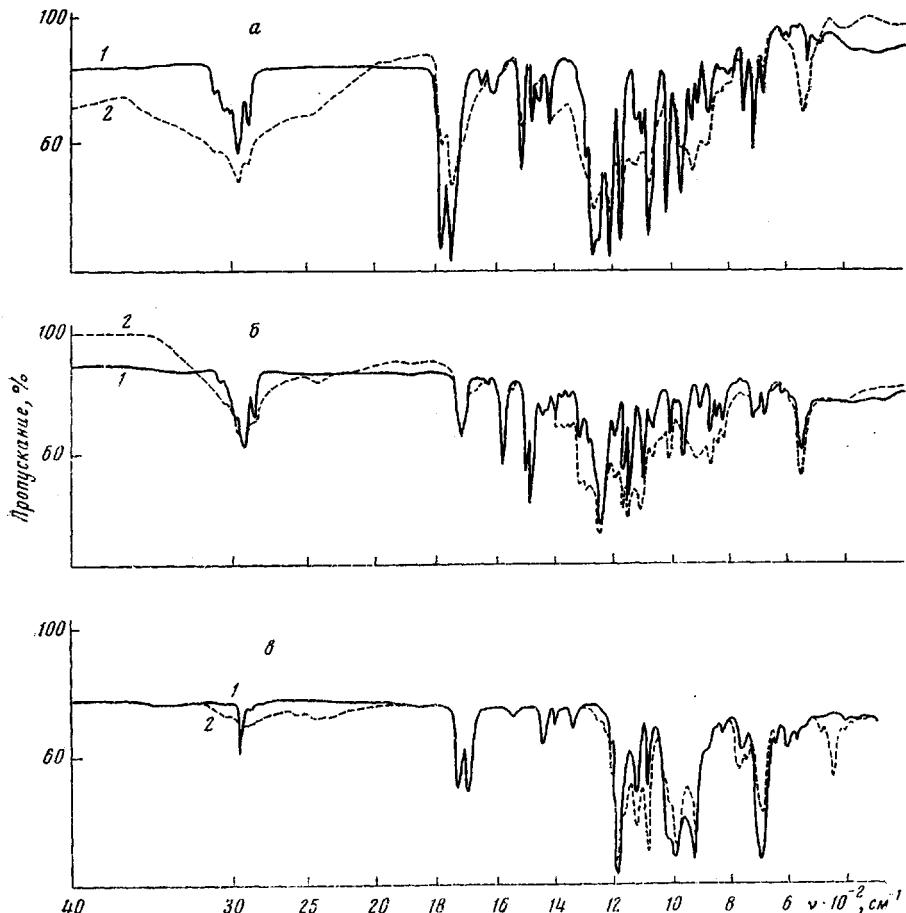


Рис. 1. ИК-спектры пленок блок-сополимеров ПАБ с $x:y=10:75$ (а), ПСБ с $x:y=3:37$ (б) и ПАС с $x:y=10:120$ (в): 1 — пленки исходных сополимеров, 2 — пленки сополимеров, обработанных влажной двуокисью серы в течение 100 (а, б) и 130 ч (в) при 293 К. Пленки ПАБ и ПСБ без стабилизатора, а ПАС со стабилизатором

Так, в ИК-спектрах всех исследованных соединений после обработки двуокисью серы появляются полосы поглощения, которые относятся к асимметричным ($1310-1320\text{ cm}^{-1}$) и к симметричным ($1120-1170\text{ cm}^{-1}$) валентным и деформационным ($560-570\text{ cm}^{-1}$) колебаниям группы $-\text{SO}_2-$ [6]. Наиболее интенсивными эти полосы оказались в спектрах олигобутадиена и нестабилизированных полимеров ПАБ и ПСБ.

Кроме того, для пленок ПАБ, ПСБ и олигобутадиена наблюдалось уменьшение интенсивности полос поглощения 967 и 910 cm^{-1} , отнесенных к деформационным колебаниям СН-связей в 1,4-транс- и 1,2-звеньях соответственно [6]. Уменьшение интенсивностей полос, характерных для блоков полибутидена в спектрах ПАБ, ПСБ и олигобутадиена, можно объяснить присоединением SO_2 по двойным связям блоков полибутидена с образованием межмолекулярных связей (табл. 3). В этом случае SO_2 действует подобно другим структурирующим агентам [7], приводя к увеличению прочностных свойств блок-сополимеров (табл. 2).

Для блок-сополимера ПАС, обработанного двуокисью серы, одновременно с появлением полос поглощения, характерных для группы $-\text{SO}_2-$, наблюдается значительное уменьшение интенсивности поглощения полос 800 cm^{-1} ($\nu_{\text{Si}-\text{C}}$ в группе $\text{CH}_3-\text{Si}-\text{CH}_3$), а также полос поглощения 1015 и 1075 cm^{-1} ($\nu_{\text{as Si-O}}$ в группах $\text{C}-\text{O}-\text{Si}$ и $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$) и 1260 cm^{-1} (ν_{Si} в группе $-\text{Si}-\text{CH}_3$), что свидетельствует об изменениях в группировке

$\text{C}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$. По-видимому, действие SO_2 на поли-(арилатдиметилсилоксановый) блок-сополимер заключается в основном в расщеплении силикоксановой связи и в понижении ММ полимера. Вследствие такого взаимодействия уже после 100–150-часовой экспозиции в среде SO_2 пленка ПАС становится хрупкой.

При обработке пленок нестабилизированных полимеров ПАБ и ПСБ влажной двуокисью серы наблюдается значительное увеличение ИК-поглощения в области 3500 – 2500 cm^{-1} . Такая широкая бесструктурная полоса характерна для валентных колебаний кислотных OH -групп, связанных водородной связью. Помимо этого появляется широкая полоса погло-

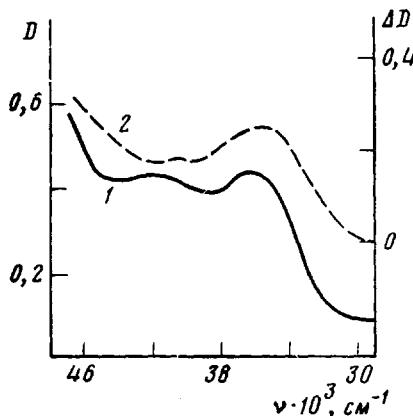


Рис. 2. УФ-спектры: 1 – раствор SO_2 в диоксане; 2 – дифференциальный спектр SO_2 в ПАБ с $x : y = 10 : 75$ (без стабилизатора)

щения 930 cm^{-1} , обусловленная валентными колебаниями связи $\text{S}-\text{O}$ в сульфит-анионе сернистой кислоты [8].

В спектре нестабилизированного ПАБ, подвергнутого обработке влажной двуокисью серы, значительно уменьшается интенсивность полосы 1770 cm^{-1} , характерной для валентных колебаний группы $\text{C}=\text{O}$ в лактонном кольце, и появляется плечо в области 1720 cm^{-1} . Вероятно, в нестабилизированном полимере при воздействии SO_2 происходит раскрытие лактонного кольца. Можно предположить, что в результате образуется карбонильное производное алифатического ряда, для которого характерна полоса поглощения 1720 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$). Однако в ПАС, содержащем также лактонные циклы в олигоарилатных блоках, наблюдаемый выше процесс менее заметен, а при обработке двуокисью серы в течение длительного времени (до 400 ч) полиарилата и стабилизированного ПАБ раскрытия лактонного цикла практически не происходит.

В качестве альтернативного объяснения наблюдаемых спектральных изменений в обработанных SO_2 полимерных пленках, содержащих карбонильные группы и олефиновые связи, можно также предположить образование комплексов донорно-акцепторного типа [9, 10] между этими группами, выступающими в роли доноров, и двуокисью серы, выступающей в роли акцептора. Для проверки такой гипотезы нами изучены УФ-спектры ПАБ, растворенного в диоксане, до и после воздействия SO_2 (после обработки ПАБ двуокисью серы полимер растворяется в диоксане не полностью), а также УФ-спектры SO_2 в диоксане. При сравнении спектра двуокиси серы, растворенной в диоксане, с дифференциальным спектром SO_2 в ПАБ, полученным вычитанием УФ-спектров ПАБ, растворенного в диоксане до и после воздействия SO_2 (рис. 2), видно, что максимум полосы поглощения SO_2 (280 нм) незначительно сдвигается, однако в случае пленки ПАБ интенсивность полосы поглощения увеличивается. Поэтому можно предположить, что при растворении SO_2 в диоксане образуется слабый комплекс донорно-акцепторного типа [11], а в присутствии ПАБ – другой комплекс аналогичного типа. При этом SO_2 выступает в качестве акцептора за счет гибридной spd -орбитали серы [12], а карбонильная группа лактонного кольца является донором. Возможно, что комплексы такого типа образуются только в растворах, а в случае действия

SO_2 на твердые полимерные плёнки (нестабилизированный ПЛБ), вероятно, происходит разрыв лактонного кольца.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ношай А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М.: Мир, 1980. 480 с.
2. Долголоск С. В., Милешкевич В. П., Валецкий П. М., Коршак В. В., Виноградова С. В., Пачегина Е. Ю., Свиридова Н. Г., Грязанова Г. В., Левин Е. И., Широкова Л. В., Еремина Л. К. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 10, с. 748.
3. Роговина Л. З., Чалых А. Е., Аданова Л. В., Алиев А. Д., Нехаенко Е. А., Валецкий П. М., Слонимский Г. Л., Тагер А. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 2, с. 428.
4. Валецкий П. М., Сторожук И. П. Успехи химии, 1979, т. 48, № 1, с. 75.
5. Догадкин Б. А. Химия эластомеров. М.: Химия, 1972, 392 с.
6. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 590 с.
7. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры. М.: Наука, 1979. 248 с.
8. Layton L., Youngquist G. R. Industr. and Engng Chem. Fundament., 1969, v. 8, № 3, p. 317.
9. Rooney M. L., Best D. J., Davis E. G. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1973, v. 11, № 10, p. 2601.
10. Booth D., Daiton F. S., Ivin K. J. Trans. Faraday Soc., 1959, v. 55, № 8, p. 1293.
11. Maine P. A. J. Chem. Phys., 1957, v. 26, № 5, p. 1036.
12. Гурьянова Е. Н., Исаева Е. С., Шифрина Р. Р., Мошенок С. В., Черноплекова В. А., Терентьев В. А. Ж. общ. химии, 1981, т. 51, № 7, с. 1639.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
24.VII.1981

STUDY OF SULFUR DIOXIDE ACTION ON POLYBUTADIENE- AND POLYDIMETHYLSILOXANE-CONTAINING BLOCK COPOLYMERS

*Bogovitseva L. P., Povkov Yu. M., Shifrina R. R., Levin Ye. I.,
Storozhuk I. P., Valetskii P. M., Timashev S. F.*

Summary

The change with time of properties of poly(arylate-butadiene), poly(arylenesulfonoxide-butadiene) and poly(arylate-dimethylsiloxane) block copolymers in air and in sulfur dioxide medium has been studied by various physico-chemical methods. The irreversible chemical changes were found to proceed under the SO_2 action resulting in the structurization of macromolecules via double bonds and in the increase of strength properties of film samples of polybutadiene-containing copolymers. For poly(arylate-dimethylsiloxane) the splitting of siloxane bonds and fracture of samples were observed. The moisture of SO_2 did not affect essentially the character of the change of properties of these block copolymers.