

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СУЛЬФОКИСЛОТНЫХ МЕМБРАН ИЗ ПОЛИЭТИЛЕНА С ПРИВИТЫМ ПОЛИСТИРОЛОМ

*Семенов В. И., Шевлякова Н. В., Шифрина Р. Р.,
Александрова Л. Б., Тверской В. А., Праведников А. Н.*

Наибольшее распространение для синтеза ионообменных материалов нашли методы полимераналогичных превращений, когда на инертный полимер-матрицу прививают полимер, содержащий ионные группы, либо проводят модификацию полимера-матрицы с введением в его структуру этих групп. Такой способ синтеза предопределяет сложную, неоднозначную картину распределения ионных групп в массе полимера-матрицы, что в свою очередь отражается на свойствах этих материалов: обменной емкости, электропроводности, физико-механических свойств и др.

В последнее время ведутся интенсивные исследования процессов разделения на ионитовых мембранах, полученных химической модификацией полиолефиновых пленок [1]. Эти материалы характеризуются высокой обменной емкостью, низким удельным объемным электрическим сопротивлением, высокими физико-механическими показателями.

В настоящей работе исследованы особенности сульфирования пленки ПЭ с предварительно привитым ПС и структура образующихся сульфокислотных катионообменных пленок. При решении вопроса о распределении привитого полимера в объеме полимера-матрицы наряду с традиционным методом сколов использовали комплексный метод ИК-спектроскопии: сравнительный анализ ИК-спектров пропускания и многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) [2].

Образцы пленок для сульфирования получены радиационно-химической прививкой стирола на пленку ПЭ низкой плотности толщиной 15–20 мкм по методике работы [2]. Сульфирование проводили при 98° концентрированной серной кислотой. ИК-спектры пропускания измерены на спектрофотометрах «Perkin-Elmer-580» и «UR-10». Для регистрации спектров МНПВО был использован элемент КРС-5 с углом падения 45°, в результате глубина проникновения составляла ~5 мкм. Фотографии сколов пленок сняты на растровом электронном микроскопе JSM-2 в отраженном свете. Скобы сделаны при температуре жидкого азота.

На рис. 1 для образцов ПЭ с привитым ПС приведены соотношения оптических плотностей полосы 1492 см^{-1} , относящейся к валентным колебаниям связей С–С бензольного кольца в ПС, и полосы 1475 см^{-1} , относящейся к асимметричным деформационным колебаниям связей С–Н в ПЭ, (D_{1492}/D_{1475}), измеренные указанными выше спектроскопическими методами в зависимости от степени прививки ПС ΔP . Из рисунка видно, что во всем исследованном диапазоне степеней прививки ПС (до ~100%) обе зависимости линейны, причем измерения, проведенные двумя методами (пропускания и МНПВО), мало различаются. С увеличением степени прививки в пределах до 100% происходит лишь незначительное обогащение полистиролом поверхности по сравнению с объемом пленки. Поэтому можно считать распределение ПС по объему и поверхности ПЭ равномерным, а лимитирующей стадией процесса является собственно привитая полимеризация; диффузия стирола в ПЭ в использованных условиях прививки (до $\Delta P \sim 100\%$) существенного вклада в распределение привитого полимера в матрице не вносит.

Таким образом, в пленках с низким содержанием ПС (до степеней прививки 90–100%) последний распределен равномерно по объему образ-

ца и распределение сульфокислотных групп в полимере должно определяться лишь особенностями процесса сульфирования.

Для сульфированных образцов ПЭ с привитым ПС проводили аналогичный анализ ИК-спектров. Исследовали образец со степенью прививки 51%, т. е. образец с заведомо равномерным распределением привитого ПС по объему ПЭ.

Результаты измерения оптической плотности полосы 1170 см^{-1} (валентное симметричное колебание $S=O$), отнесенной к оптической плотности полосы 1475 см^{-1} , в зависимости от степени сульфирования (времени сульфирования) показаны на рис. 2. Как видно, при малых степенях

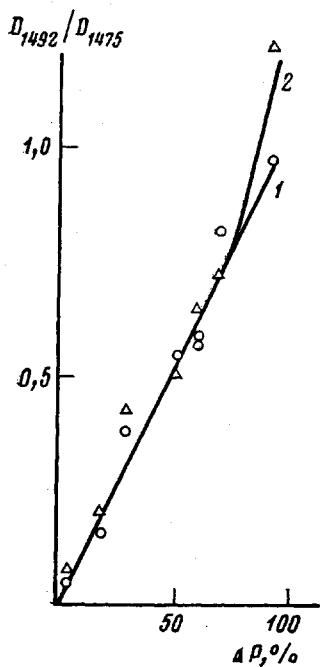


Рис. 1

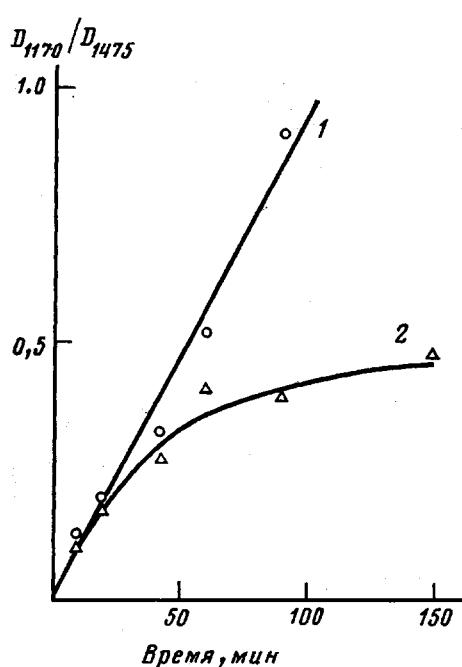


Рис. 2

Рис. 1. Соотношение оптических плотностей полос 1492 и 1475 см^{-1} в зависимости от степени прививки ΔP ПС: 1 — спектр пропускания, 2 — спектр МНПВО

Рис. 2. Изменение соотношения оптических плотностей полос 1170 и 1475 см^{-1} в процессе сульфирования: 1 — спектр пропускания, 2 — спектр МНПВО

сульфирования результаты обоих методов совпадают. При времени сульфирования 50 мин и более зависимость, измеренная методом пропускания, остается линейной, а определенная методом МНПВО носит ярко выраженный предельный характер. Эти данные согласуются с представлениями о том, что сульфирование пленки ПС начинается на поверхности, а затем фронтом продвигается в объем образца [3]. Полученные результаты подтверждаются сравнением фотографий сколов пленок с $\Delta P=112\%$ (рис. 3). Несульфированная пленка (рис. 3, а) имеет однородную по всему объему структуру. При небольших степенях сульфирования (рис. 3, б) на обеих поверхностях пленки появляются тонкие слои из сульфированного полимера. Дальнейшее увеличение степени сульфирования приводит к смещению фронта сульфирования в глубь пленки (рис. 3, в), и при степени сульфирования 38% (по привесу) граница раздела сульфированных и несульфированных областей исчезает.

На сколах высокосульфированных пленок с содержанием ПС более 100% появляются широкие наружные слои с размытыми границами (рис. 3, *г*). Вероятно, последние представляют собой области с более высоким содержанием ПС, чем внутренний слой. Это согласуется с выводом, сделанным на основании изучения ИК-спектров образцов о постепенном обогащении ПС поверхности пленки по сравнению с ее объемом при высоких степенях прививки [2].

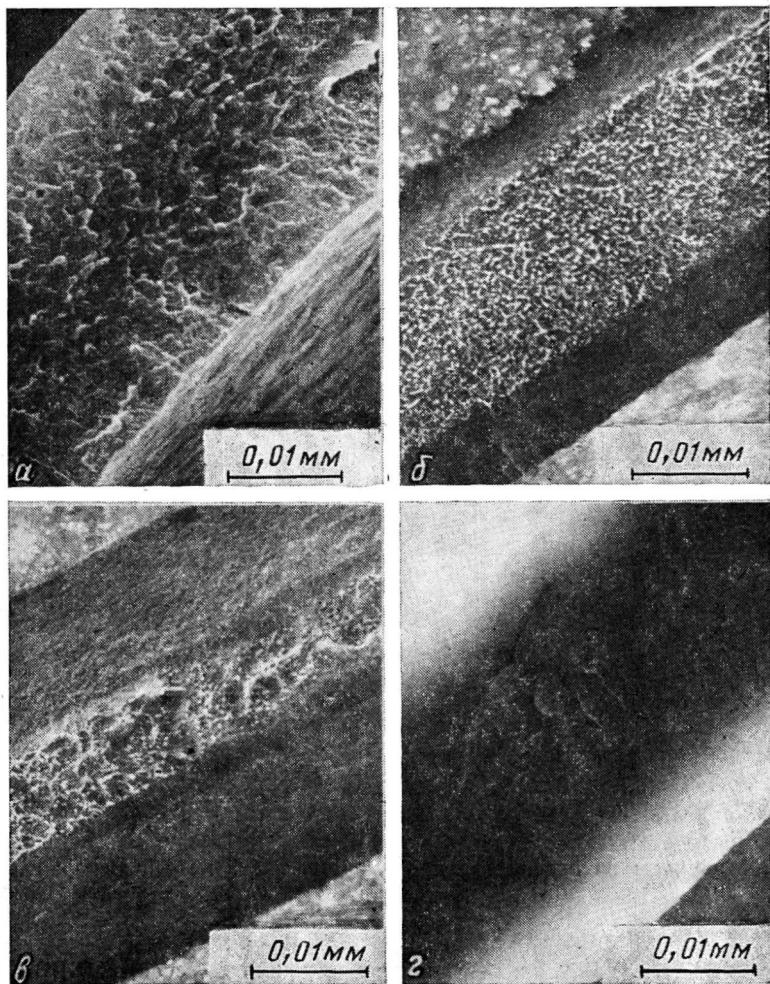


Рис. 3. Микрофотографии сколов несульфирированной (*а*) и сульфирированных (*б*-*г*) пленок в течение 60 (*б*), 150 (*в*) и 120 мин (*г*). Степень прививки ПС 51 (*б*, *в*) и 112% (*г*)

Исследование кинетики процесса сульфирования подтвердило выводы, сделанные при изучении ИК-спектров и фотографий сколов с различным содержанием ПС (рис. 4). Увеличение в пленке доли ПС приводит к возрастанию максимальной степени сульфирования. Сульфирование пленок с низким содержанием ПС протекает с постоянной скоростью. Индукционный период при сульфировании пленок с высоким содержанием ПС (85 и 112%) связан с медленной диффузией серной кислоты в объем пленки. Постепенно толщина слоя пленки, в котором протекает реакция,

увеличивается и это приводит к возрастанию скорости сульфирования. Большая начальная скорость сульфирования пленки со степенью прививки ПС 85% по сравнению с пленкой со степенью прививки ПС, равной 112%, по-видимому, связана с большим разрыхлением аморфных областей ПЭ прививаемым стиролом в первом случае. При увеличении степени прививки до 112% ранее разрыхленная структура становится более плотной, поверхность пленки обогащается привитым ПС, что препятствует диффузии серной кислоты.

Зависимости статической обменной емкости пленок по 0,1 н. водному раствору гидроокиси натрия при изменении степени сульфирования аналогичны вышеприведенным кинетическим кривым. Это предполагает, что все сульфокислотные группы независимо от их местонахождения в объеме пленки принимают участие в процессе ионного обмена.

Величины статической обменной емкости пленок превышают вычисленные для случая внедрения одной сульфокислотной группы на одну фенильную группу. Так, для пленок со степенью прививки ПС, равной 9%, максимальное число сульфокислотных групп на одну фенильную 2,6, а для пленок с 51, 85 и 112% — ~1,5. Анализ ИК-спектров сульфирированных пленок показал, что сульфирование в первую очередь идет в *пара*-положение фенильного кольца, о чем свидетельствует появление в спектре полосы 835 см^{-1} , относящейся к внеплоскостным деформационным колебаниям связей C—H двух смежных атомов водорода в дизамещенном бензольном кольце [4]. На глубоких степенях сульфирования в спектрах образцов появляется полоса 775 см^{-1} , характерная для *ортого*-положения сульфогруппы [4–6], при этом, как и следовало ожидать, интенсивность полосы 835 см^{-1} уменьшается. В ИК-спектрах всех образцов как с малым, так и с большим содержанием привитого ПС по мере сульфирования заметно уменьшается, а на глубоких степенях сульфирования, когда отношение числа сульфокислотных групп к числу фенильных больше 1, исчезают полосы поглощения 698 см^{-1} (неплоскостные скелетные деформационные колебания групп C—H бензольного кольца), относящиеся к колебаниям в монозамещенном бензольном кольце, т. е. к несульфирированному ПС.

Таким образом, исследование процесса сульфирования пленок из ПЭ с привитым ПС показало, что сульфирование протекает с поверхности и фронтом распространяется в объем пленки. Независимо от количества ПС в начальный период преимущественно образуются звенья *n*-стирол-сульфокислоты и лишь на глубоких степенях замещение идет в *ортого*-положение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зубакова Л. Б., Тевлина А. С., Даванков А. Б. Синтетические ионообменные материалы. М.: Химия, 1978, с. 184.
2. Александрова Л. Б., Шифрина Р. Р., Гильман А. Б., Шевлякова Н. В., Дьякова М. Г., Тверской В. А. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 6, с. 1324.
3. Gibson H. W., Bailey F. C. Macromolecules, 1980, v. 13, № 1, p. 34.

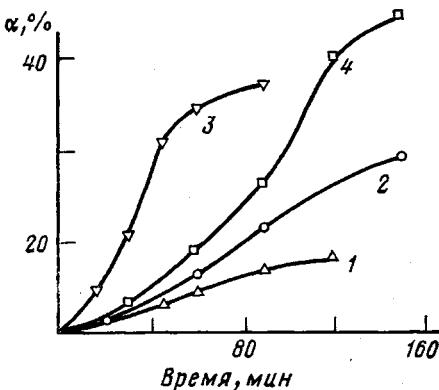


Рис. 4. Кинетика сульфирования пленок. Степень прививки ПС 9 (1), 51 (2), 85 (3) и 112% (4). α — степень сульфирования

4. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965, с. 153.
 5. Hart R., Janssen R. Makromolek. Chem. 1961, № 3, v. 43, p. 242.
 6. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. М.: Мир, 1972, с. 347.

Московский институт тонкой химической
технологии им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
27.VII.1982

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

УДК 541.64:536.4

О ТЕПЛОСТОЙКОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ВОЛОКНИСТЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

**[Дудина Л. А., Анискина Т. А., Ефремова А. И.,
Золотухин С. П., Иржак В. И., Иванова Л. Л.,
Пономарева Т. И., Штейнберг В. Г., Розенберг Б. А.]**

В ряде работ [1–3] были обнаружены незначительные изменения температуры стеклования полимерной матрицы в стеклопластиках в сторону как более низких (по сравнению с чистым блочным связующим), так и более высоких температур. Понимание механизма этих явлений крайне важно для целенаправленного регулирования одного из важнейших свойств композиционных материалов – теплостойкости.

В настоящей работе предпринята попытка систематического изучения влияния на теплостойкость композиционных материалов химической природы волокнистого наполнителя и полимерной матрицы, характера их адгезионного взаимодействия, термической предыстории композита и ряда других факторов.

В качестве объектов исследования использовали композиционные материалы на основе волокнистых наполнителей (органические волокна СВМ, Кевлар, стекловолокно) и эпоксидных связующих, состоящих либо из диглицидилового эфира резорцина (ДГР), отверженного *m*-фенилендиамином (ФДА), либо тетраглицидилового эфира 3,3-дихлор-4,4-аминофенилметана (ЭХД), отверженного малеиновым ангидридом (МА). Методика очистки ДГР описана в работе [4]. Смола ЭХД представляла собой технический продукт [5]. ФДА и МА использовали марки ч.д.а. Для определения релаксационных свойств блочного связующего и композитов использовали метод обратного крутильного маятника [4], вынужденных изгибных резонансных колебаний [6] и термомеханического анализа [7].

Из рис. 1 видно, что температура α -перехода T_a полимерной матрицы в композиционном материале смешена (по сравнению с блочным связующим) в сторону низких температур на 48° (кривые 1 и 2). Это смещение могло быть связано с изменением природы сетчатого полимера за счет взаимодействия связующего с функциональными группами волокна или сорбированных на нем веществ, предпочтительной сорбции одного из компонентов связующего волокном [8], а также за счет внутренних напряжений, возникающих в системе вследствие химической и термической усадки при формировании органопластика [7, 9].

Рассмотрим влияние каждого из факторов.

1. Калориметрическое изучение тепловыделения в системе волокно СВМ – эпоксидный олигомер показало, что эпоксидные группы могут непосредственно взаимодействовать с волокном лишь при температуре выше 423 K . При выбранном режиме отверждения композиционного материала эта реакция не играет существенной роли, так как в присутствии МА эпоксидные группы связующего практически полностью расходуются при более низких температурах (до 400 K). Вместе с тем, как