

УДК 541.64:539.2

**ПЕРЕХОДЫ И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ
В ПОЛИАРИЛАТ-ПОЛИАРИЛЕНСУЛЬФОНОКСИДНЫХ
БЛОК-СОПОЛИМЕРАХ**

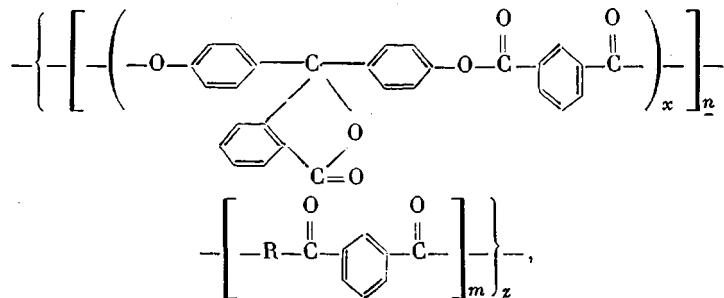
*Воищев В.С., Сторожук И.П., Белоглазов В.А.,
Еремин В.С., Валецкий П.М., Виноградова С.В.,
Коршак В.В.*

Методами релаксации дипольной поляризации, токов термостимулированной деполяризации и электропроводности изучены нерегулярные полиблочные полиарилат-полиариленсульфоноксидные блок-сополимеры на основе фенолфталеина, дихлорангидрида изофталевой кислоты и олигоариленсульфоноксида с коэффициентом полимеризации 10. Установлено, что при любом составе блок-сополимеры однофазны и представляют собой взаимный раствор блоков полиарилата и полиариленсульфоноксида; температура стеклования раствора определяется содержанием блоков полиариленсульфоноксида.

Полиарилат-полиариленсульфоноксидные блок-сополимеры относятся, согласно классификации, предложенной в работе [1], к полиблочным термопластичным блок-сополимерам, состоящим из блоков жесткоцепных полимеров двух различных типов: полиарилата и полиариленсульфоноксида. Ранее было показано [2], что полиарилат-полиариленсульфоноксидные блок-сополимеры регулярного и нерегулярного строения, содержащие 50 вес. % олигоариленсульфоноксидных блоков с коэффициентом полимеризации 10, имеют однофазное строение, совершенно прозрачны и по своим физическим свойствам выгодно отличаются от смеси полиарилата и полиариленсульфоноксида аналогичного состава. Возможность фазового разделения в полиарилат-полиариленсульфоноксидных блок-сополимерах была доказана позже при исследовании сополимеров, содержащих 10 вес. % олигоариленсульфоноксидных блоков с коэффициентом полимеризации от 3 до 30 [3]. Оказалось, что в сополимерах указанного состава она наблюдается лишь в том случае, когда коэффициент полимеризации олигоариленсульфоноксидных блоков превышает 10.

В настоящей работе с целью более глубокого понимания природы сегрегации блоков полиарилата и полиариленсульфоноксида (ПАСО) на отдельные микрофазы методами релаксации дипольной поляризации, токов термостимулированной деполяризации электропроводности были изучены сополимеры, содержащие 5, 10, 20, 50, 70 и 90 вес. % олигоариленсульфоноксидных блоков с коэффициентом полимеризации 10.

Нерегулярные полиблочные полиарилат-полиариленсульфоноксидные блок-сополимеры имели следующую общую структурную формулу:



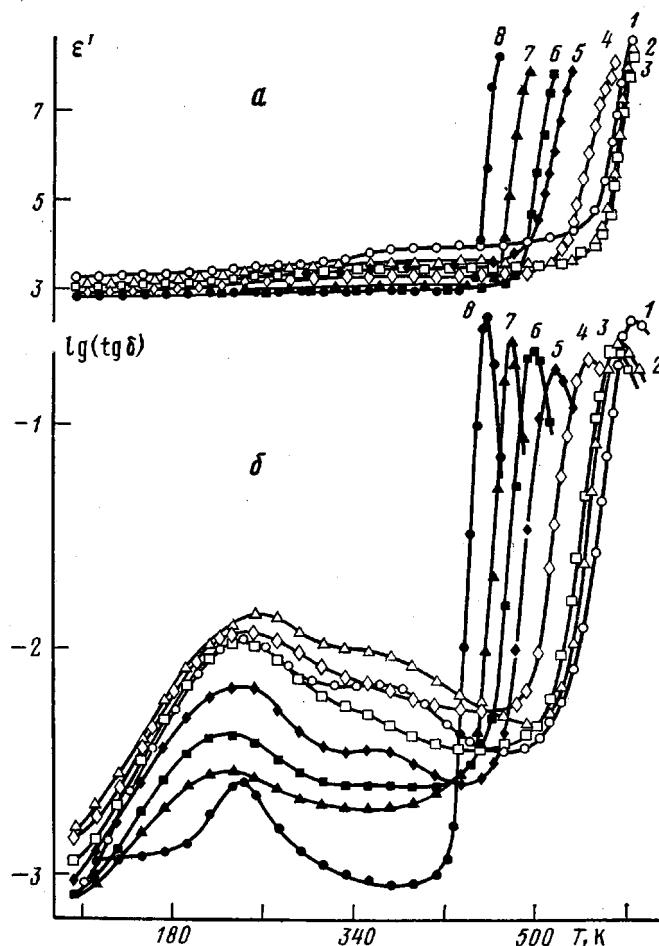
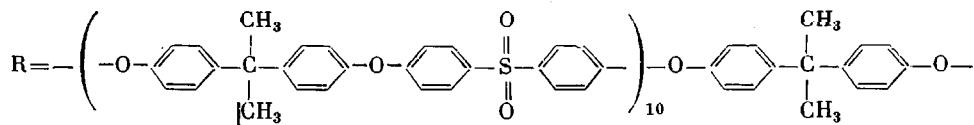


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) для полиарилат-полиариленсульфоноксидных блок-сополимеров, полиарилата Ф-1 и олигоариленсульфоноксида ОАСО-10. Здесь же на рис. 2: 1 – Ф-1, 2 – БСП=10 : 90, 3 – БСП=30 : 70, 4 – БСП=50 : 50, 5 – БСП=80 : 20, 6 – БСП=90 : 10, 7 – БСП=95 : 5, 8 – ОАСО-10

где \underline{n} и \underline{m} – индексы, обозначающие нерегулярное распределение блоков по макрочепи, а



Синтез блок-сополимеров осуществляли по известной методике [4]. Образцы для исследований представляли собой прозрачные пленки толщиной 30–40 мкм, полученные поливом растворов сополимеров в хлороформе на целлофановую подложку. Пленки прогревали при 393 К и остаточном давлении 1,33 Па в течение 30 мин и методом термического напыления в вакууме наносили на них серебряные электроды. Токи термостимулированной деполяризации, температурные зависимости электропроводности, тангенса угла диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости определяли по методикам, описанным ранее [2, 5, 6].

На рис. 1 представлены температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь и относительной диэлектрической проницаемости для полиарилат-полиариленсульфоноксидных блок-сополимеров различного состава, олигоариленсульфоноксида (ОАСО-10) с концевыми фенольными группами и коэффициентом полимеризации 10 на основе 4,4'-диоксидифенил-2,2-пропана и 4,4'-дихлордифенилсульфона и полиарилата на основе фенолфталеина и дихлорангидрида изофталевой кислоты (Ф-1). Как видно,

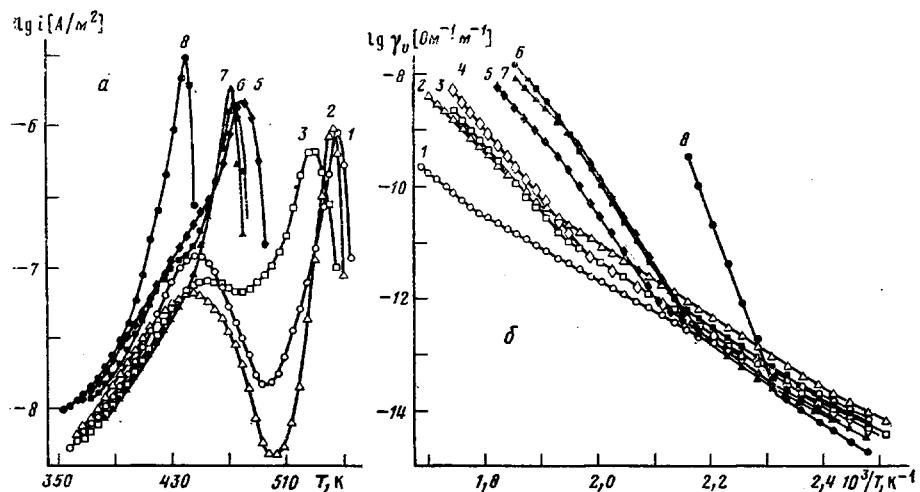


Рис. 2. Температурная зависимость плотности тока термодеполяризации (а) и электропроводности (б) для полиарилат-полиариленсульфоноксидных блок-сополимеров, полиарилата Ф-1 и олигоариленсильфоноксида ОАСО-10

температуры стеклования олигоариленсульфоноксида и полиарилата Ф-1 равны соответственно 433 и 563 К. Максимумы тангенса угла диэлектрических потерь для блок-сополимеров лежат в интервале между этими температурами (рис. 1, б), причем положение этих максимумов относительно температурной шкалы определяется составом сополимера. Важно отметить, что для всех блок-сополимеров независимо от их состава наблюдается только один релаксационный переход, связанный с расстекловыванием сополимеров (α -переход). Это убедительное доказательство однофазности полиарилат-полиариленсульфоноксидных блок-сополимеров, содержащих от 5 до 90 вес. % олигоариленсульфоноксидных блоков с коэффициентом полимеризации 10, что может быть обусловлено как близостью химического строения составляющих сополимер компонентов, так и малой длиной олигоариленсульфоноксидных блоков.

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости в областях расстекловывания блок-сополимеров претерпевает резкий излом, и значение ϵ' сильно возрастает (рис. 1, а), что характерно для полярных полимеров в области перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние [7].

Анализ температурных зависимостей токов термостимулированной деполяризации (рис. 2, а) также свидетельствует об однофазности исследованных полиарилат-полиариленсульфоноксидных блок-сополимеров. Следует отметить, что на приведенной зависимости для блок-сополимеров (БСП), содержащих 90 и 70 вес. % олигоариленсульфоноксидных блоков (БСП = 10 : 90 и БСП = 30 : 70), наблюдается по одному максимуму, обусловленному переходом сополимера из стеклообразного состояния в высокоэластическое. Спектры остальных блок-сополимеров, обогащенных полиарилатным компонентом, имеют по два максимума: высокотемпературный максимум, связанный с расстекловыванием сополимера, и максимум в области 433 К, обусловленный переходом блоков полиарилата из одного подсостояния в другое в стеклообразном состоянии [2, 8]. Температуры, при которых наблюдаются указанные максимумы, и соответствующие энергии активации приведены в таблице.

Не менее чувствительным при исследовании фазового состояния гомополимеров и блок-сополимеров, чем использованные выше методы, является метод электропроводности, который кроме температур перехода из одного подсостояния в другое в стеклообразном состоянии и температур стеклования позволяет также определять температуры перехода полимеров из высокоэластического состояния в вязкотекучее.

Характер температурных зависимостей электропроводности для изучен-

Электрофизические характеристики полимеров

Полимер	E_1 , эВ	$\frac{E_1}{T_1}$	E_2 , эВ	T_2 , К	E_3 , эВ	T_3 , К	E_4 , эВ	$E_{\Delta-\text{с}}^*$, эВ	T_1 , К	E_1 , эВ	T_2 , К	E_2 , эВ
	электропроводность						термодеполяризация					
Ф-1	1,00	453	1,11	563	1,60	—	—	5,6	444	0,7	544	2,8
БСП=95:5 **	1,04	418	1,26	526	1,95	—	—	5,3	443	0,5	540	2,9
БСП=90:10	0,99	423	1,33	515	2,28	—	—	4,6	452	0,7	526	2,5
БСП=80:20	0,98	424	1,33	502	2,46	—	—	4,35	—	—	—	—
БСП=50:50	1,06	433	1,44	473	2,80	519	2,20	4,4	—	0,7	477	2,2
БСП=30:70	0,92	419	1,34	465	3,13	518	2,26	4,3	—	0,7	470	2,5
БСП=10:90	1,00	435	1,46	458	3,20	508	2,10	5,15	—	—	468	3,0
ОАСО-10	0,74	398	1,32	433	5,50	461	—	5,7	—	—	436	2,9
ПАСО	0,99	403	1,28	460	3,75	495	—	7,0	400	0,9	465	4,2

* Энергия активации дипольно-сегментального процесса.

** Первая цифра соответствует содержанию (вес.%) в блок-сополимере блоков полиарилата, вторая — блоков полиариленсульфоноксида.

ного ряда сополимеров (рис. 2) подобен характеру аналогичных зависимостей для регулярных и нерегулярных полиарилат-полиариленсульфоноксидных блок-сополимеров, полиарилатов и полиариленсульфоноксида, описанных в работе [2]. В частности, для БСП = 95:5, 90:10 и 80–20 (здесь и далее первая цифра обозначает содержание (вес.%) полиарилатных, вторая — олигоариленсульфоноксидных блоков), как и для полиарилата Ф-1, наблюдаются два излома кривой при температурах T_1 и T_2 , а для БСП = 50:50, 30:70 и 10:90, как и для олигоариленсульфоноксида с коэффициентом полимеризации 10, имеется три излома при температурах T_1 , T_2 и T_3 . Значения температур, при которых наблюдаются изломы кривых, и энергий активации процессов электропроводности (E_1 – E_4), определенные на соответствующих линейных участках температурной зависимости электропроводности, приведены в таблице.

Сопоставление температур T_1 , T_2 и T_3 с температурами переходов, определенных с помощью термомеханического метода (рис. 3), а также характер изменения электропроводности в этих областях температур позволяют

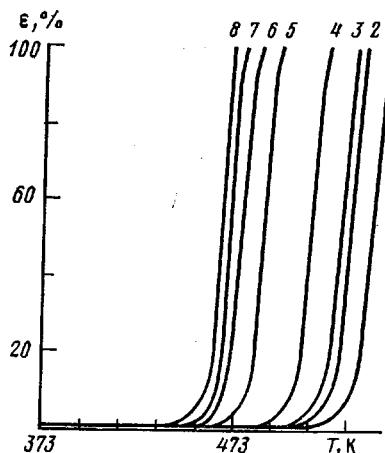


Рис. 3

Рис. 3. Термомеханические кривые, полученные под нагрузкой 1,2 МПа и скорости нагревания порошковых таблеток 0,066 град/с, для полимеров: 1 – полиарилат Ф-1, 2 – БСП=95:5, 3 – БСП=90:10, 4 – БСП=80:20, 5 – БСП=50:50, 6 – БСП=30:70, 7 – БСП=10:90, 8 – полиариленсульфоноксид

Рис. 4. Зависимость температуры стеклования (а) и энергии активации процесса электропроводности (б) от состава полиарилат-полиариленсульфоноксидных блок-сополимеров

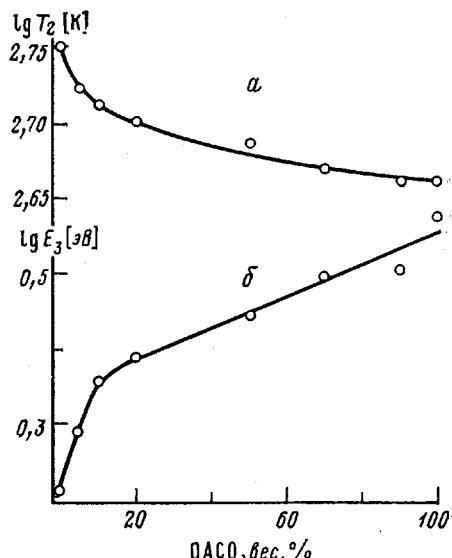


Рис. 4

сделать заключение о том, что значения T_2 соответствуют температурам переходов блок-сополимеров из стеклообразного состояния в высокоэластичное, T_3 — переходам из высокоэластического состояния в вязкотекучее, а значения T_1 в соответствии с представлениями о релаксационных переходах в полимерах, развивающимися в работе [8], отвечают переходам блок-сополимеров из одного подсостояния в другое в стеклообразном состоянии. Отметим, что температуры стеклования, определенные из температурных зависимостей электропроводности и токов термостимулированной деполяризации, удовлетворительно совпадают (таблица).

На рис. 4 в полулогарифмических координатах представлены зависимости температур стеклования и кажущихся энергий активации процессов электропроводности сополимеров в высокоэластическом состоянии от состава блок-сополимеров. Как видно, они имеют слабо выраженный экстремальный характер.

Таким образом, на основании вышеизложенных экспериментальных данных можно утверждать, что нерегулярные полиблочные полиарилат-полиариленсульфоноксидные блок-сополимеры, содержащие олигоариленсульфоноксидные блоки с коэффициентом полимеризации 10, однофазны во всем интервале составов и представляют собой взаимный раствор блоков полиарилата Ф-1 и блоков полиариленсульфоноксида.

ЛИТЕРАТУРА

1. Валецкий П. М., Сторожук И. П. Успехи химии, 1979, т. 48, № 1, с. 75.
2. 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.
3. Широкова Л. Б., Сторожук И. П., Воищев В. С., Белоглазов В. А., Еремин В. С., Валецкий П. М., Роговина Л. З., Слонимский Г. Л., Виноградова С. В., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 9, с. 1974.
4. Коршак В. В., Виноградова С. В., Сторожук И. П., Валецкий П. М., Соколов Л. Б., Михиташев А. К., Аскадский А. А., Кочергин Ю. С., Слонимский Г. Л., Широкова Л. Б., Небосенко Л. Ф., Журавлев Н. Д. А. с. 622823 (СССР). — Опубл. в Б. И. 1978, № 33, с. 94.
5. Воищев В. С., Колников О. В., Гордина Т. А., Котов Б. В., Сажин Б. И., Михантьев Б. И., Праведников А. Н. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 4, с. 295.
6. Воищев В. С., Бурцева Т. А., Воищева О. В., Валецкий П. М., Коршак В. В. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 12, с. 912.
7. Электрические свойства полимеров/Под ред. Сажина Б. И. Л.: Химия, 1977. 192 с.
8. Нурмухаметов Ф. Н., Аскадский А. А., Слонимский Г. Л., Коршак В. В., Салазкин С. Н., Выгодский Я. С., Виноградов С. В. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 4, с. 812.

Воронежский сельскохозяйственный институт
им. К. Д. Глинки

Поступила в редакцию
8.IV.1983

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Институт элементоорганических соединений
им. А. М. Несмеянова АН СССР

TRANSITIONS AND RELAXATIONAL PHENOMENA IN POLY(ARYLATE-ARYLENESULFONEOXIDE) BLOCK-COPOLYMERS

*Voischev V. S., Storozhuk I. P., Beloglazov V. A.,
Yeryomin V. S., Valetskii P. M., Vinogradova S. V.,
Korshak V. V.*

Summary

Irregular polyblock poly(arylinate-arylenesulfoneoxide) block-copolymers derived from phenolphthalein, isophthalic acid dichloride and oligoarylenesulfoneoxide with DP-10 were investigated by the methods of dipole polarization, thermostimulated depolarization currents and electroconductivity. At any composition the block-copolymers were found to be a monophase system that was a mutual solution of polyarylinate and polyarylenesulfoneoxide blocks. The glass transition temperature was found to be determined by the content of polyarylenesulfoneoxide blocks.