

УДК 541.64:542.954

**СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА
ПОЛИАРИЛЕНСУЛЬФОНОКСИД-ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДНЫХ
БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ**

*Аксенов А. И., Сторожук И. П., Аксенова Т. С.,
Коршак В. В.*

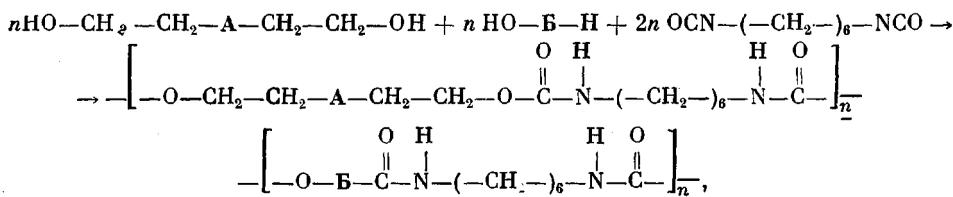
По реакции полиприсоединения синтезированы полиариленсульфон-оксид-полиэтиленоксидные блок-сополимеры с различным соотношением молекулярных масс блоков. Показано, что деформационно-прочностные, термические и гидрофильные свойства полученных блок-сополимеров в значительной мере определяются их составом и фазовым состоянием.

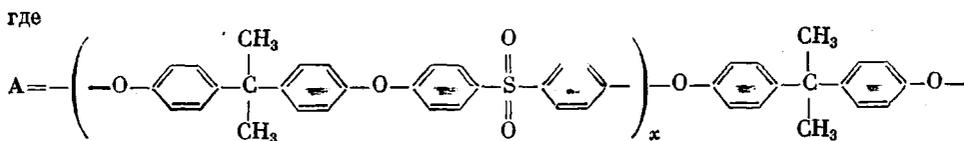
Известно, что полиариленсульфоноксиды и полиалкиленоксиды обладают рядом ценных свойств, что позволяет широко использовать их в различных отраслях промышленности. Например, полиариленсульфоноксид на основе 4,4'-диоксидифенил-2,2-пропана и 4,4'-дихлордифенилсульфона имеет высокую химическую и термическую устойчивость, хорошие диэлектрические характеристики и высокие деформационно-прочностные показатели [1]. Особое место среди полиалкиленоксидов занимает ПЭО, который относится к водорастворимым, физиологически инертным и высококристаллическим полимерам [2].

Известно также, что некоторые блок-сополимеры на основе полиэтиленоксида уже нашли практическое применение. В частности, сополимеры полипропиленоксид — ПЭО (пльороники и тетроники) и полидиметилсилоксан — ПЭО используют в качестве ПАВ [3]. Блок-сополимеры ПЭТФ — ПЭО применяют в производстве лавсанового волокна и пленки с антистатическими свойствами [4], а поликарбонат — ПЭО и полиуретан — ПЭО перспективны в качестве мембран для обратного осмоса и диализа крови [5, 6].

В связи с этим, представлялось интересным синтезировать блок-сополимеры, которые сочетали бы в себе полезные свойства полиариленсульфоноксида (ПАСО) и ПЭО.

Синтез блок-сополимеров ПАСО — ПЭО можно осуществлять в условиях низкотемпературной акцепторно-каталитической поликонденсации в присутствии триэтиламина взаимодействием олигоариленсульфоноксида с концевыми фенольными группами и макродихлорангидрида олигоэтиленоксида [7]. Однако более простой и перспективный, на наш взгляд, способ синтеза заключается во взаимодействии смеси (в нашем случае эквимолярной) олигоариленсульфоноксиддиола и олигоэтиленоксиддиола с диизоцианатом, например с 1,6-гексаметилендиизоцианатом





($x=3, 10$ и 30), n – статистическое распределение блоков по цепи), $B = -(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_y-$ ($y=10, 20, 45, 70, 90, 135, 340, 455$ и 910).

Предварительные исследования показали, что блок-сополимеры, полученные двумя указанными выше способами, имеют практически одинаковые физические свойства, поэтому за основной был выбран второй способ. Реакцию по этому способу проводили в течение 4 ч при 80° в среде безводного хлорбензола в присутствии 0,01 вес. % диэтилдикаприлата олова. Полученные блок-сополимеры осаждали гексаном и сушили при 40° под

Состав и некоторые характеристики блок-сополимеров ПАСО – ПЭО

ММ блоков		Содержание блоков ПЭО, вес. %	$\eta_{\text{пр}} \cdot 10^{-1}, (*)$ мл ³ /кг	$\sigma_{\text{в.э.}}$ МПа	$\sigma_{\text{р.}}$ МПа	$\varepsilon_{\text{р.}}$ %	Температура 5%-ной поте- ри веса (TGA), °C
ПАСО	ПЭО						
1600	400	17	0,76	77	56	180	310
	1000	34	0,93	5	36	390	310
	2000	51	1,60	15	18	10	290
	3000	61	1,43	16	23	13	295
	4000	67	0,99	—	—	—	280
	6000	76	1,48	—	—	—	210
	15 000	89	1,60	—	—	—	180
	20 000	91	2,21	—	—	—	175
	40 000	95	3,72	12	13	380	175
4700	400	7	0,59	54	47	190	—
	1000	17	0,68	45	54	410	315
	2000	28	0,78	20	52	430	—
	3000	37	1,44	19	54	680	290
	4000	44	0,90	20	19	770	270
	6000	54	1,66	22	44	900	240
	15 000	75	1,22	17	10	440	210
	20 000	80	2,10	12	11	140	200
	40 000	89	3,66	5	11	640	200
13 600	400	3	0,42	61	56	190	310
	1000	7	0,48	—	56	250	—
	2000	13	0,48	73	65	330	345
	3000	18	0,64	62	62	350	300
	4000	22	0,64	51	53	340	230
	6000	30	0,84	32	66	635	—
	15 000	52	1,00	—	—	—	220
	20 000	59	1,48	19	5	35	200
	40 000	74	4,04	9	22	775	175

* Раствор в хлороформе (0,5 г вещества в 100 мл растворителя), 25° .

вакуумом. Выход продуктов количественный (более 95%). Состав и некоторые характеристики блок-сополимеров ПАСО – ПЭО представлены в таблице.

Строение синтезированных блок-сополимеров подтверждено данными элементного анализа, ИК- и ПМР-спектроскопии. Например, для блок-сополимера ПАСО – ПЭО со средней молекулярной массой блоков¹ 13 600 и 6 000 вычисленное содержание С, Н и S составляло 67,23, 6,33 и 4,82%, а найденное – 67,15, 6,26 и 4,86% соответственно.

На ИК-спектрах сополимеров наблюдаются следующие характеристические полосы поглощения: для связей S=O сульфонильных групп при 565–575, 1110, 1160, 1300 и 1330 см⁻¹, для связей С–Н изопропилиденовых групп при 1360, 1410 и 2970 см⁻¹, для связей С–О–С олигоэтилено-

¹ Далее сополимеры обозначены по молекулярным массам образующих их блоков ПАСО (первая цифра) и ПЭО (вторая).

кисидных блоков при 1100 см^{-1} , для связей N—H уретановых групп при 3410 см^{-1} и для связей C=O уретановых групп при 1730 см^{-1} .

В спектрах ПМР имеются характерные сигналы для блоков ПАСО и ПЭО: при 6,7–7,8 м. д. для протонов бензольных ядер, при 1,65 м. д. для протонов изопропилиденных групп и при 3,60 м. д. для протонов групп —O—CH₂—. Соотношение интегральных интенсивностей сигналов от протонов ароматических и алифатических групп с точностью до 10% подтверждает теоретический состав блок-сополимеров.

Униmodalный характер кривых ММР, полученных при 30° с помощью гель-хроматографа фирмы «Уотерс» со стирогелевыми колонками и ТГФ в качестве элюента (рис. 1), подтверждает образование блок-сополимера, а не смеси двух гомополимеров².

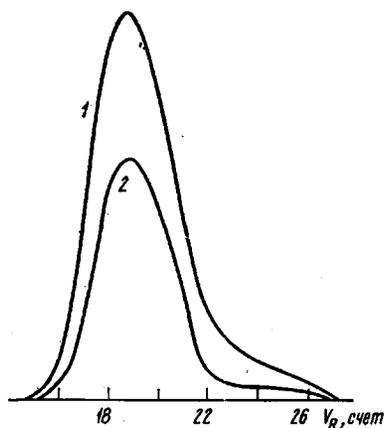


Рис. 1

Рис. 1. Гель-хроматограммы блок-сополимеров ПАСО–ПЭО 4700–400 (1) и 4700–6000 (2)

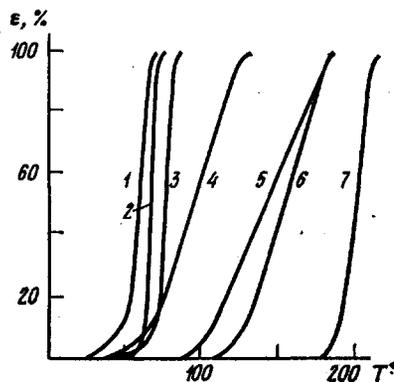


Рис. 2

Рис. 2. Термомеханические кривые блок-сополимеров ПАСО–ПЭО с ММ блока ПАСО 4700 и блока ПЭО 6000 (1), 40 000 (2), 2000 (4), 1000 (5) и 400 (6), а также полимеров ПЭО (3) и ПАСО (7)

Синтезированные блок-сополимеры ПАСО – ПЭО растворимы в хлорированных углеводородах, циклоалифатических эфирах (диоксан, ТГФ), ДМФ и ДМАА.

Поливом 5%-ных растворов сополимеров в хлороформе на целлофановую подложку получали пленки толщиной 60–100 мкм. В зависимости от состава блок-сополимера пленки получались прозрачными (когда ММ блоков ПЭО меньше 6000) или молочно-белого цвета из-за кристаллизации блоков ПЭО с $M > 6000$.

Все пленки блок-сополимеров, за исключением тех, чьи прочностные свойства оказались недостаточными для их измерения, деформируются с образованием шейки. Значения предела вынужденной эластичности, прочности и относительного удлинения при разрыве образцов представлены в таблице. Как видно, деформационно-прочностные свойства блок-сополимеров ПАСО – ПЭО находятся в зависимости от их состава и фазового состояния. Так, увеличение ММ блоков ПЭО приводит во всех трех рядах блок-сополимеров к возрастанию их деформационной способности вследствие пластификации жестких олигоарилсульфоноксидных блоков гибкими блоками ПЭО. Вместе с тем наблюдается понижение $\sigma_{в.э}$ и σ_p .

При переходе от ММ блоков ПАСО 1600 к 4700 и 13 600 также наблюдается значительное изменение деформационно-прочностных характеристик блок-сополимеров. Например, сополимер 4700–6000 (содержание блоков ПЭО 54 вес.%) имеет прочность при разрыве 44 МПа, а относительное удлинение 900%, в то время как сополимер 1600–2000 (содержание блоков ПЭО 51 вес.%) имеет $\sigma_p = 18$ МПа, а $\epsilon_p = 10\%$.

² Измерения проведены в ИХФ АН СССР А. И. Кузаевым, за что авторы приносят ему искреннюю благодарность.

При сравнении механических свойств синтезированных рядов блок-сополимеров важно отметить наличие общих закономерностей их зависимости от состава. Эти закономерности связаны с двумя основными процессами, происходящими при изменении составов сополимеров, а именно с процессом пластификации полиариленсульфоксидного компонента олигоэтиленоксидными блоками и с кристаллизацией блоков ПЭО.

Первый процесс характеризуется постепенным понижением прочности и увеличением разрывного удлинения блок-сополимеров. Кристаллизация блоков ПЭО в каждом ряду блок-сополимеров начинается при определенном содержании ПЭО-компонента [8]. В области начала кристаллизации

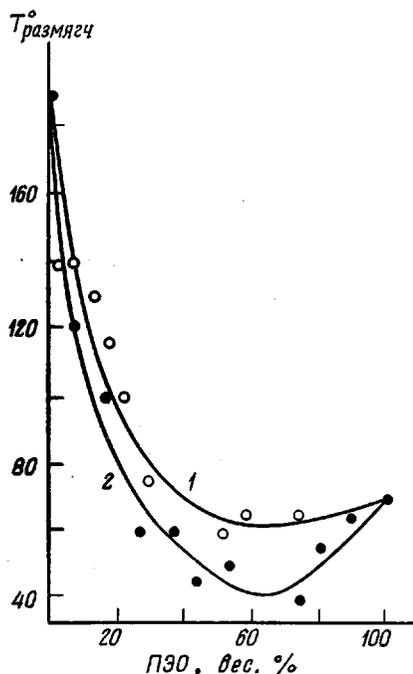


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость температур размягчения, определенных с помощью термомеханического анализа, для блок-сополимеров ПАСО-ПЭО на основе олигоариленсульфоксидов с $M=13\,600$ (1) и $4\,700$ (2) от содержания блоков ПЭО

Рис. 4. Зависимость потери веса от температуры для ПЭО (1), блок-сополимеров ПАСО-ПЭО с ММ блоков ПАСО 1600 и блоков ПЭО 40 000 (2), 15 000 (3), 6000 (4), 3000 (5) и 400 (6), а также ПАСО (7) при их нагревании на воздухе со скоростью $0,04$ град/с

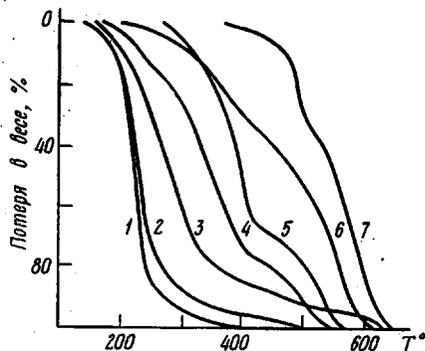


Рис. 4

олигоэтиленоксидных блоков прочность и удлинение блок-сополимеров при разрыве могут значительно возрастать. Например, сополимер 4700-4000 имеет $\sigma_p=19$ МПа и $\epsilon_p=770\%$, а сополимер 4700-6000 - $\sigma_p=44$ МПа и $\epsilon_p=900\%$. В подобных случаях наблюдается удачное сочетание упрочняющего действия кристаллитов блоков ПЭО, играющих одновременно роль узлов физической сетки и частичек наполнителя, и пластифицирующего эффекта незакристаллизованных блоков ПЭО в смешанных олигоариленсульфоксид-олигоэтиленоксидных фазах. Упрочняющие кристаллиты представляют собой мелкие сферолиты диаметром ~ 40 мкм³. Рост сферолитов до размеров ~ 150 мкм при увеличении ММ блоков ПЭО до 15 000-20 000 приводит к резкому повышению хрупкости и уменьшению способности блок-сополимеров к деформации.

Значительное улучшение прочностных и деформационных свойств блок-сополимеров ПАСО-ПЭО при изменении ММ блоков ПЭО от 20 000 к 40 000, возможно, связано с уменьшением размеров сферолитов из-за увеличения количества центров их роста [8].

Термомеханические кривые, снятые на воздухе под нагрузкой 1,2 МПа при скорости нагревания порошковых таблеток $0,066$ град/с, свидетельствуют о том, что теплостойкость блок-сополимеров ПАСО-ПЭО определяется в основном их составом (рис. 2). Пластификация макромолекул

³ Измерения проведены с помощью микроскопа МБИ в поляризованном свете в ИНЭОС АН СССР Т. М. Бабяницер, за что авторы приносят ей искреннюю благодарность.

ПАСО блоками ПЭО понижает его теплостойкость от 190 до 50–75°. С появлением кристаллической фазы теплостойкость образцов определяется температурой плавления этой фазы, которая возрастает по мере увеличения ММ и содержания блоков ПЭО (рис. 3). Это явление, по-видимому, связано с увеличением степени фазового разделения блоков ПАСО и ПЭО по мере возрастания их ММ.

Термическая устойчивость блок-сополимеров ПАСО – ПЭО на воздухе в значительной степени определяется содержанием менее устойчивого к нагреванию ПЭО-компонента. Например, если судить по температуре, при которой полимер теряет 5% своего веса (таблица), введение блоков ПЭО в макромолекулы ПАСО понижает термическую устойчивость последнего с 440 до 175°.

Характер кривых ТГА, представленных на рис. 4 для одного ряда блок-сополимеров, указывает на сложный многостадийный процесс их деструкции. Многостадийность термоокислительной деструкции блок-сополимеров подтверждается также данными ДТА. Как видно из рис. 5, деструкция ПАСО сопровождается тремя наиболее выраженными максимумами выделения тепловой энергии, свидетельствующими о трех (как минимум) стадиях разложения этого полимера. Для ПЭО наблюдается один такой максимум, а для блок-сополимера ПАСО – ПЭО – четыре. В связи с этим можно предположить, что один из четырех максимумов относится к разложению блоков ПЭО, а три остальные – к разложению блоков ПАСО.

Следует отметить, что положения экзотермических максимумов для блок-сополимера на температурной шкале не соответствуют положениям максимумов для гомополимеров. Наблюдается сдвиг в среднем на 85°: для максимума, соответствующего разложению блоков ПЭО, в сторону больших температур, а для трех максимумов, соответствующих разложению блоков ПАСО, в сторону меньших температур.

По-видимому, обнаруженный эффект связан с взаимным влиянием блоков и продуктов их деструкции. Можно, например, предположить, что образующиеся в блоках ПЭО под действием O₂ воздуха выше 100° перекисные и гидроперекисные группировки распадаются на радикалы [2], которые в присутствии блоков ПАСО имеют меньшую способность к иницированию распада блоков ПЭО. В пользу этого предположения свидетельствует тот факт, что увеличение термической устойчивости блок-сополимера по сравнению с ПЭО больше в случае, когда менее выражено микрофазовое разделение системы, т. е. когда ММ блоков невелики и содержание смешанных фаз значительно. Если же блоки ПЭО выделяются в отдельную фазу, которая, очевидно, сохраняется и в расплавленном образце при проведении термогравиметрического анализа, то устойчивость сополимеров к нагреванию понижается.

Например, для блок-сополимеров с практически одинаковым содержанием блоков ПЭО 1600–2000 (51 вес.%) и 13 600–15 000 (52 вес.%), а также 1600–6000 (76 вес.%) и 13 600–40 000 (74 вес.%) температуры, при которых они теряют 5% своего веса, составляют 290 и 220°, а также 210 и 175° соответственно. Следовательно, термическая устойчивость на воздухе меньше у блок-сополимеров с более полным микрофазовым разделением блоков.

Термическая устойчивость блок-сополимеров ПАСО – ПЭО в атмосфере гелия на 80–150° выше их устойчивости на воздухе, а 5%-ная потеря веса наблюдается в довольно узком интервале температур (310–335°) и мало зависит от состава сополимера. При этом разница в термической устойчивости в двух средах тем больше, чем полнее фазовое разделение системы и чем выше содержание блоков ПЭО. Иными словами, при нагревании блок-сополимеров на воздухе кислород в первую очередь взаимодействует с блоками ПЭО и понижает их устойчивость.

Благодаря наличию блоков водорастворимого ПЭО блок-сополимеры ПАСО – ПЭО гидрофильны и могут в значительной степени набухать в воде. Как показывают экспериментальные данные, полученные при равновесном набухании пленочных образцов толщиной 60 мкм при 25°, сте-

пень набухания блок-сополимеров сильно зависит от содержания ПЭО-компонента (рис. 6). Особенно резко степень набухания возрастает в той области составов, в которой происходит микрофазовое расслоение системы и кристаллизация блоков ПЭО.

Следует отметить, что при одинаковом содержании гидрофильных блоков степень набухания выше в тех случаях, где фазовое разделение происходит наиболее полно и больше степень кристалличности сополимера. Например, блок-сополимер 1600–2000 (содержание блоков ПЭО 51 вес.%) имеет степень набухания 55%, а сополимер 13 600–15 000 (с 52 вес.%)

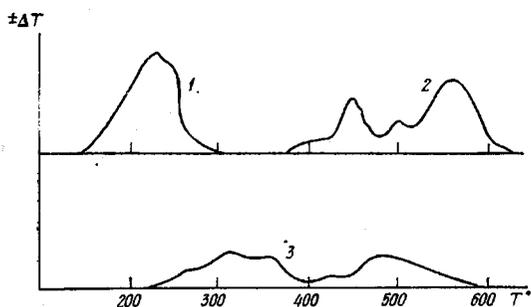


Рис. 5

Рис. 5. Кривые ДТА: 1 – полиэтиленоксид ($M=2,6 \cdot 10^6$), 2 – полиарилсульфоксид ($M=10^5$), 3 – блок-сополимер ПАСО–ПЭО 1600–2000

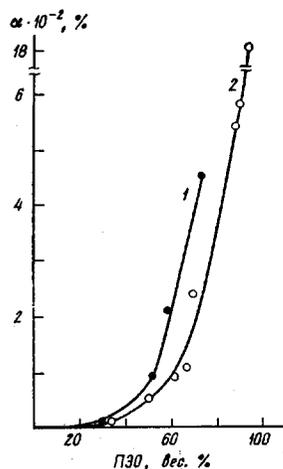


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость равновесного набухания блок-сополимеров ПАСО–ПЭО в воде при 20° от содержания блоков ПЭО. Блок-сополимеры получены на основе олигоарилсульфоксидов с $M=13\,600$ (1) и 1600 (2)

ПЭО) – 89%. Аналогично блок-сополимер 4700–15 000 (75 вес.%) имеет степень набухания 304%, а сополимер 13 600–40 000 (с 74 вес.%) ПЭО) – 450%.

С целью оценки антистатических свойств синтезированных блок-сополимеров ПАСО – ПЭО с помощью тераомметра марки ЕК-6-7 с кольцевыми электродами диаметром $1 \cdot 10^{-1}$ и $6 \cdot 10^{-2}$ м были проведены измерения удельного поверхностного электрического сопротивления третьего ряда сополимеров (молекулярная масса блоков ПАСО 13 600). Эти свойства у гидрофильных образцов проявляются, как известно [9], за счет образования на поверхности адсорбционного тонкого водного слоя, способствующего утечке электрических зарядов.

Было найдено, что в отличие от хорошего диэлектрика, каким является ПАСО ($\rho_s=1,0 \cdot 10^{16}$ Ом·м), блок-сополимеры ПАСО – ПЭО имеют на три-четыре порядка меньшее значение ρ_s . Например, для сополимера 13 600–400 $\rho_s=1,5 \cdot 10^{14}$, для сополимера – 13 600–2000 – $5,0 \cdot 10^{13}$, для сополимера 13 600–3000 – $7,0 \cdot 10^{12}$ Ом·м. Дальнейшее увеличение ММ блоков ПЭО не приводит к заметному уменьшению ρ_s . В результате можно сказать, что блок-сополимеры изученного ряда обладают умеренными антистатическими свойствами.

Таким образом, синтезированные блок-сополимеры ПАСО – ПЭО обладают хорошими деформационно-прочностными свойствами, зависящими от их состава и фазового состояния, теплостойкостью, достаточной, например, для эксплуатации их в качестве разделительных мембран, и термостойкостью, необходимой для переработки методом литья под давлением. Кроме того, блок-сополимеры ПАСО – ПЭО гидрофильны, могут набухать в воде и обладают умеренными антистатическими свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Сторожук И. П., Валецкий П. М.* В кн.: Химия и технология высокомолекулярных соединений. М.: ВИНТИ, 1978, т. 12, с. 127.
2. *Valley F. E., Koleske T. V.* Polyethyleneoxide. N. Y.: Acad. Press, 1976. 173 p.
3. *Ношей А., Мак-Грат Дж.* Блок-сополимеры. Критический обзор / Пер. с англ. под ред. Годовского Ю. К. М.: Мир, 1980. 480 с.
4. *Varma D. S., Maheswari A., Gupta V., Varma I. K.* Angew. Makromol. Chemie, 1980, В. 90, № 1, S. 23.
5. *Хаяно Ф.* Пат. 54-77715 (Япония).— Оpubл. в РЖХим, 1981, 4Т785.
6. *Канда Т., Каваи Т.* Пат. 56-37007 (Япония).— Оpubл. в РЖХим, 1982, 9Т275.
7. *Левин Е. И., Сторожук И. П., Валецкий П. М., Виноградова С. В., Коршак В. В., Коган А. С., Микигаев А. К., Сергеев В. А., Соколов Л. Б., Ткаченко А. С.* А. с. 611911 (СССР).— Оpubл. в Б. И., 1978, № 23, с. 75.
8. *Годовский Ю. К., Волегова И. А., Аксенов А. И., Сторожук И. П., Коршак В. В.* Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 9, с. 1998.
9. *Василенок Ю. И.* Предупреждение статической электризации полимеров. Л.: Химия, 1981. 208 с.

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

Поступила в редакцию
31.XII.1982

SYNTHESIS AND SOME PROPERTIES OF POLYARYLENESULFONEOXIDE-POLYETHYLENEOXIDE BLOCK-COPOLYMERS

*Aksyonov A. I., Storozhuk I. P., Aksyonova T. S.,
Korshak V. V.*

Summary

Polyarylenesulfoneoxide-polyethyleneoxide block-copolymers with various ratios of molecular masses of the blocks were synthesized by the reaction of polyaddition. Stress-strain, thermal and hydrophilic properties of the obtained block-copolymers are shown to be predominantly governed by their composition and phase state.