

УДК 541.64:547.1'128

ИОНОМЕРЫ НА ОСНОВЕ КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИДИМИТИЛКАРБОСИЛОКСАНА¹

© 1997 г. В. Г. Васильев, О. И. Щеголихина, Р. А. Мягков, Л. З. Роговина,
А. А. Жданов, В. С. Папков

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 11.06.96 г.
Принята в печать 05.09.96 г.

Изучены реологические и механические свойства силоксановых иономеров, которые синтезированы взаимодействием ацетатов Zn и Ni и полидиметилкарбосилоксанов с $M = (2.0\text{--}6.5) \times 10^4$, содержащих 0.8–3.0 мол. % статистически расположенных боковых карбоксильных групп. Обнаружена необычно замедленная кинетика распада ассоциатов макромолекул иономеров в разбавленных растворах. Вязкость иономеров в блоке возрастает на несколько порядков с увеличением содержания металла. Обнаружен рост вязкости иономеров с повышением напряжения сдвига не только в растворах, как в карбоцепных иономерах, но и в блоке. Термообработка иономеров приводит к образованию двух типов пространственных сетчатых структур – обратимых физических сеток (при 120–140°C) и необратимых сеток с узлами химической природы (при 160–180°C). Механические свойства иономеров существенно зависят от температуры предварительного прогревания. Обсуждена природа связей, лежащих в основе узлов сеток различного типа.

В последние десятилетия большое внимание привлекают два типа полимеров, содержащих ионные группы, присоединенные к основной цепи – полиэлектролиты и иономеры. К иономерам относят полимеры с основной неполярной (или слабополярной) цепью и небольшим количеством (менее 15 мол. %) ионных групп, расположенных вдоль или на концах цепи. Большой интерес к иономерам обусловлен тем, что введение даже небольшого количества ионных групп существенно изменяет свойства полимерного материала.

Исследования свойств и структуры иономеров [1–4] показали, что введение ионов металлов в полимеры приводит к их структурированию за счет реализации электростатического взаимодействия между ионными группами, способствующего образованию в неполярной среде ионных пар, которые организуются в мультиплеты, являющиеся своеобразными узлами сетки [5–7].

Основное внимание до сих пор было уделено исследованию структуры и свойств карбоцепных иономеров, содержащих различные ионы [2, 8–12]. Углубление представлений о структуре и свойствах иономеров требует вовлечения в сферу исследований иономеров с различной природой основной полимерной цепи. В этом отношении представляется интересным изучение полидиметилсилоксановых иономеров, основная цепь которых характеризу-

ется высокой гибкостью, слабым межмолекулярным взаимодействием и в то же время высокой термической стабильностью. В литературе имеется лишь несколько работ, посвященных синтезу и исследованию силоксановых иономеров с боковыми [13–15] и концевыми [16] ионными группами.

Ранее нами был описан синтез и изучены свойства полидиметилкарбосилоксанов (ПДКС), содержащих статистически расположенные вдоль цепи группы COOH [13, 17–21]. Эти полимеры представляют собой жидкые системы, которые при температурах выше 80°C образуют обратимую сетчатую структуру в результате реорганизации внутримолекулярных водородных связей с участием групп COOH в межмолекулярные. Представлялось интересным использовать ПДКС для получения иономеров и проследить, каким образом введение ионов металлов влияет на специфику структурообразования в данных системах. Результаты этих исследований составляют предмет настоящей работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение иономеров

Для синтеза иономеров использовали ПДКС, содержащие 0.8 (ПДКС-0.8); 1.7 (ПДКС-1.7), 2.5 (ПДКС-2.5) и 3.0 (ПДКС-3) мол. % групп COOH.

¹ Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 94-03-09456).

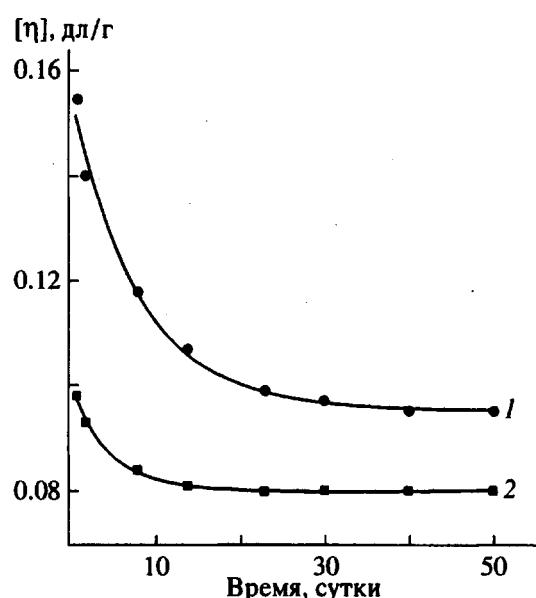


Рис. 1. Кинетика установления равновесного значения $[\eta]$ ПДКС-2.5 (1) и ПДКС-2.5-Ni (2).

Синтез иономеров путем обменной реакции ПДКС с ацетатами цинка или никеля осуществляли следующим образом.

В 10%-ный раствор ПДКС в толуоле (0.0012 моля) при интенсивном перемешивании прикрепляли 1%-ный раствор ацетата металла (0.0006 моля). Повышали температуру реакционной массы до 80°C и вели реакцию при перемешивании в течение 1 ч. Затем температуру повышали до 120°C и частично отгоняли смесь растворителей и уксусную кислоту, образующуюся в результате реакции. Реакционную массу отфильтровывали и удаляли остаток растворителей на роторном испарителе при 80–90°C. Полученный продукт растворяли до 5%-ной концентрации в толуоле и осаждали метанолом. Высажденный продукт вакуумировали при 133 Па в течение 3 суток при 100°C. Выход иономера составлял ~98%. Таким образом были получены цинк- (ПДКС-Zn) и никельсодержащие (ПДКС-Ni) иономеры с различной степенью нейтрализации (различным содержанием металла) групп COOH. Степень нейтрализации синтезированных иономеров определяли при помощи рентгенофлуоресцентного анализа. При сопоставлении степени нейтрализации с количеством вводимого в реакцию металла установлено, что 100%-ная нейтрализация групп COOH достигалась лишь при введении двойного избытка ацетата металла.

ИК-спектры всех полученных иономеров содержат полосу поглощения в области 1610–1590 cm^{-1} , которая соответствует асимметричным колебаниям карбонила в металлокарбоксилатной группировке [22].

Методы исследования

Термомеханические испытания проводили при постоянной нагрузке 20 г на пуансон диаметром 3 мм, скорость нагревания 2.5 град/мин. Характеристическую вязкость определяли на вискозиметре Уббелоде с диаметром капилляра 0.35 мм при 25°C в толуоле, эффективную вязкость – на капиллярном вискозиметре MB-2 [23] и вискозиметре постоянных напряжений ВПН-1 [24]. Динамические механические свойства измеряли на приборе "Instron" с рабочим узлом конус–плоскость. Механические свойства пленок в режиме одноосного растяжения определяли на динамометре типа Поляни с постоянной скоростью растяжения $5.2 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$, равновесный модуль упругости – на модифицированных весах Каргина–Соголовой методом пенетрации сферического индентора [25]. Образцы для механических испытаний в виде пленок готовили двумя способами: из раствора и прессованием. Пленки из раствора (тип А) получали испарением толуола из 10%-ного раствора иономера при комнатной температуре с целлофановой подложкой. Окончательно растворитель удаляли сушкой в экскаторе под вакуумом в присутствии цеолитов. Прессованием при комнатной температуре получали пленки типа Б, прессованием при 140 и 180°C – пленки типа В. Материал помещали в стальную пресс-форму между тefлоновыми прокладками. Затем полимер выдерживали в течение 3 ч при заданной температуре под давлением 10 МПа, после чего образец вынимали из пресс-формы и отжигали еще 3 ч при температуре прогревания.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Вязкость иономеров и их растворов

Введение в ПДКС ионов двухвалентных металлов (как и в случае карбоцепных иономеров [26]) приводит к образованию способных к течению и растворимых материалов. Иономеры на основе ПДКС с низким содержанием групп COOH (0.8–2.5 мол. %) характеризуются малым уровнем ассоциации и растворяются в неполярных растворителях. Увеличение содержания ионных групп до 3.0 мол. % способствует возрастанию межмолекулярного взаимодействия в этих иономерах, и они становятся растворимыми только в смеси полярного и неполярного растворителей. В связи с этим характеристическую вязкость $[\eta]$ иономеров измеряли для образцов, содержащих менее 3.0 мол. % ионных групп.

Прежде чем анализировать зависимость $[\eta]$ от количества ионов металла, отметим, что равновесное значение $[\eta]$ для каждой системы устанавливается длительно во времени. На рис. 1 представлено изменение во времени $[\eta]$ свежеприготовленного раствора в толуоле как самого

ПДКС, так и продукта его нейтрализации ацетатом никеля. Видно, что процесс установления равновесного значения $[\eta]$ продолжается более 30 суток, причем величина $[\eta]$ уменьшается в 2 раза и в случае иономера достигает меньшего значения, чем в случае ПДКС. Подобное специфическое поведение описано в литературе лишь для полизопропиленкарбоксилата [27], и оно было отнесено к постепенному разрушению в среде растворителя агрегатов, существующих в твердом состоянии иономера.

На рис. 2 представлена зависимость $[\eta]$ от содержания никеля для образцов на основе ПДКС-0.8 и ПДКС-1.7 с разной степенью нейтрализации групп COOH. Видно, что при небольшом содержании никеля (1 моль Ni^{2+} на 16 молей групп COOH), наблюдается увеличение $[\eta]$ по сравнению с ПДКС. Дальнейшее возрастание степени нейтрализации групп COOH приводит к постепенному уменьшению $[\eta]$. При содержании 0.5 моля Ni^{2+} на 1 моль COOH и выше характеристическая вязкость практически не изменяется, а ее величина становится даже меньше, чем у исходного ПДКС.

Такой характер зависимости $[\eta]$ от содержания ионов металла связан, по-видимому, со спецификой структурообразования в растворах силоксановых иономеров. Ранее было показано, что исходные ПДКС в разбавленном растворе характеризуются более низкими значениями $[\eta]$ по сравнению с эквимолекулярными ПДМС [13, 18]. Этот факт был отнесен к образованию внутримолекулярных водородных связей между группами COOH в среде неполярного растворителя. Введение небольшого количества металла, соответствующего нейтрализации только части групп COOH, должно приводить к изменению исходной конформации макромолекул ПДКС вследствие нарушения системы ее внутримолекулярных водородных связей и высвобождению части непреагировавших групп COOH. Оба фактора могут быть причиной наблюдаемого повышения $[\eta]$.

Дальнейшее увеличение числа нейтрализованных групп COOH делает возможным постепенное вовлечение всех этих групп в систему внутримолекулярных ионных связей, что приводит к образованию плотного макромолекулярного клубка (даже более плотного, чем в ПДКС).

На рис. 3 представлена концентрационная зависимость вязкости цинк- и никельсодержащих иономеров в *m*-ксилоле с различным содержанием ионных групп. Для растворов ПДКС-3-Zn концентрации меньше 3% вязкость не удалось измерить вследствие расслоения раствора на две фазы, одна из которых обогащена полимером, а другая растворителем. Для образцов с меньшим содержанием ионных групп концентрационная зависимость характеризуется наличием трех участ-

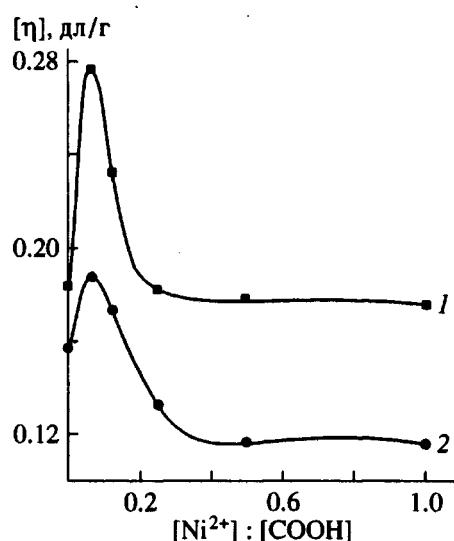


Рис. 2. Зависимость $[\eta]$ ПДКС-0.8-Ni (1) и ПДКС-1.7-Ni (2) от количества введенного металла.

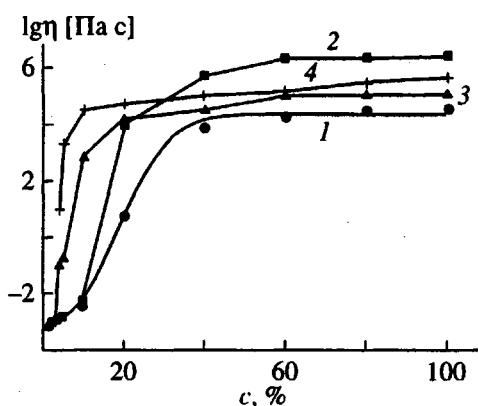


Рис. 3. Концентрационная зависимость вязкости силоксановых иономеров в *m*-ксилоле. 1 – ПДКС-0.8-Ni, 2 – ПДКС-3-Ni, 3 – ПДКС-0.8-Zn, 4 – ПДКС-3-Zn.

стков: начального (разбавленные растворы) и конечного (концентрированные растворы) со слабым увеличением вязкости и промежуточного участка с резким ростом вязкости. Концентрация раствора, при которой начинается этот участок, зависит от типа ионов металла. Резкое возрастание вязкости с повышением концентрации в случае карбоцепных иономеров определяют их гелеобразование, связывая его с переходом от внутренних к межмолекулярным связям [3]. Однако сохранение текучести растворов силоксановых иономеров в широкой области концентрации свидетельствует о том, что резкое увеличение вязкости не обязательно указывает на образование пространственной сетки в растворе, а может быть просто результатом резкого повышения межмолекулярного взаимодействия.

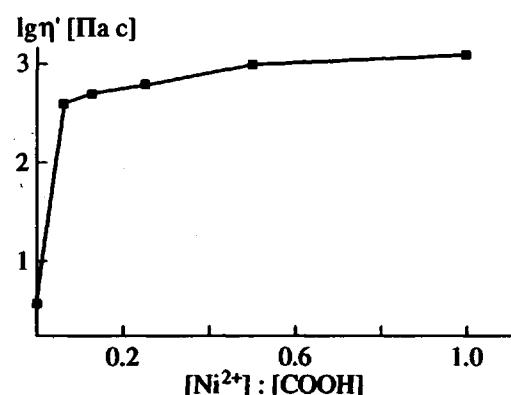


Рис. 4. Зависимость динамической вязкости ПДКС-0.8-Ni от степени нейтрализации групп COOH.

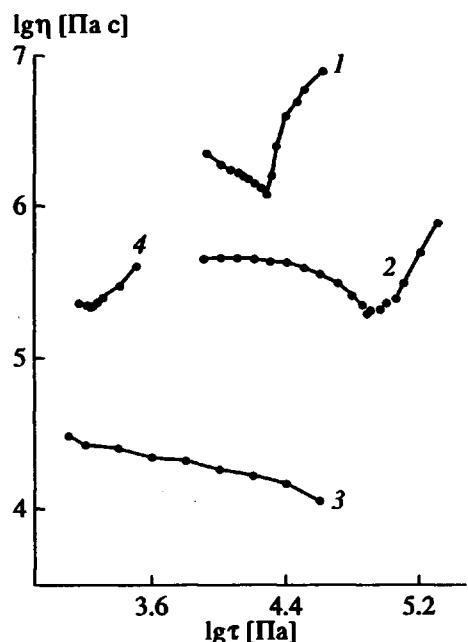


Рис. 5. Кривые течения силоксановых иономеров. 1 - ПДКС-3-Ni, 2 - ПДКС-3-Zn, 3 - ПДКС-0.8-Ni, 4 - 80%-ный раствор ПДКС-3-Zn в *m*-ксилоле.

Вязкость иономеров в блоке

Присущее всем иономерам значительное увеличение эффективной вязкости по сравнению с исходным полимером без ионных групп наблюдается и в исследованных силоксановых иономерах. На рис. 4 представлена зависимость динамической вязкости η' ПДКС-0.7-Ni от степени нейтрализации групп COOH. Видно, что даже при очень малом содержании ионов никеля (1 моль Ni^{2+} на 16 молей COOH) η' возрастает на несколько порядков. При дальнейшем повышении содержания металла η' изменяется лишь в пределах одного порядка. Аналогично ведут себя и цинксодержащие иономеры.

Помимо увеличения эффективной вязкости, наличие ионных групп в ПДКС влияет и на характер течения полимера. При достаточно большом содержании ионов течение силоксановых иономеров сопровождается возрастанием их вязкости при увеличении сдвигового напряжения τ . Такое явление характерно для дилатантных жидкостей, вязкость которых возрастает с повышением напряжения или скорости сдвига. Проявление дилатансию у иономеров, известное в литературе как "shear thickening", наблюдалось ранее только для растворов иономеров в неполярных растворителях [28, 29]. В случае силоксановых иономеров это явление обнаруживается при капиллярном течении даже в отсутствие растворителя.

На рис. 5 приведены кривые течения цинк- и никельсодержащих иономеров. Видно, что рост η с увеличением напряжения сдвига наблюдается только для иономеров, содержащих не менее 3 мол. % ионных групп (кривые 1, 2). В иономере с меньшим содержанием ионов, явление дилатансию отсутствует (кривая 3). Увеличение τ в конечном счете приводит к прекращению течения через капилляр. Наблюдаемый эффект обусловлен, по-видимому, разворачиванием цепей макромолекул в направлении потока с реализацией при этом межцепных взаимодействий ионных групп вместо внутримолекулярных. Проявление дилатансию у силоксановых иономеров в блоке следует, по-видимому, отнести к их относительно невысокой молекулярной массе ($2-4 \times 10^4$) и высокой гибкости силоксановой цепи. В растворах явление дилатансию наблюдается при меньших τ , чем у блочных образцов (кривая 4). С увеличением разбавления дилатансию начинает проявляться при столь малых напряжениях, что при концентрациях меньше 80% не удается получить кривую течения, поскольку даже при минимально достижимых на капиллярном вискозиметре МВ-2 напряжениях (~1000 Па) течения полимера не наблюдается. Меньшие τ оказалось возможным реализовать на ротационном вискозиметре ВПН. Соответствующие результаты по концентрационной зависимости вязкости (рис. 3) указывают на возможность течения растворов силоксановых иономеров при напряжениях меньше 200 Па.

В условиях динамического нагружения иономеров при частотах, когда время жизни узла становится больше времени воздействия, иономер способен вести себя как физическая сетка. Мы исследовали вязкоупругие свойства силоксановых иономеров в области частот 0.05–20 Гц. На рис. 6а представлены зависимости модулей упругости G' и потерь G'' от круговой частоты ω при 25°C для различных никельсодержащих образцов. Видно, что с увеличением ω материал переходит из вязкотекучего состояния ($G' > G''$) в высокоэластическое ($G' > G''$), причем чем больше содержание ионных групп, тем при более низ-

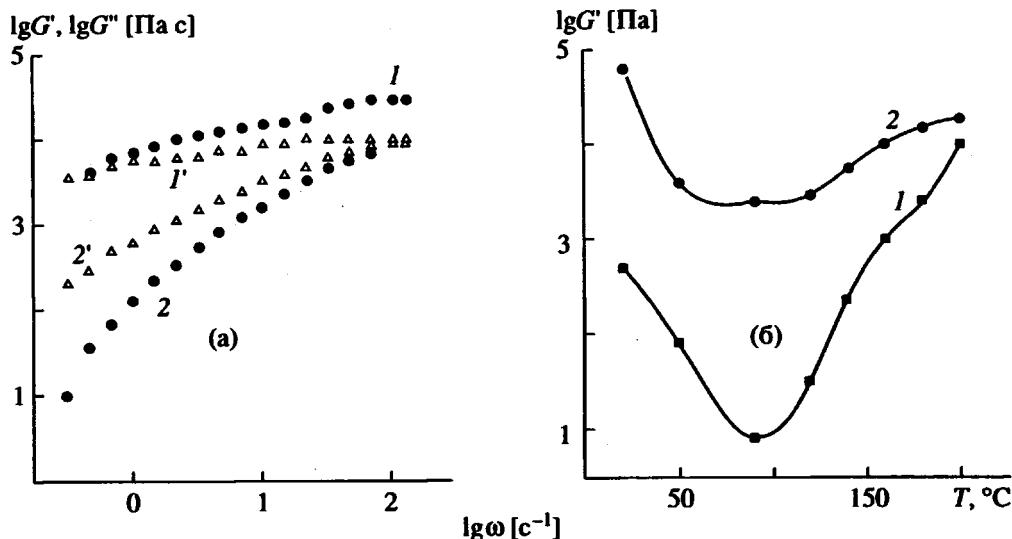


Рис. 6. Частотная (а) и температурная (б) зависимости G' (1, 2) и G'' (1', 2') ПДКС-0.8-Ni с мольным соотношением $\text{Ni}^{2+} : \text{COOH} = 0.0625$ (1, 1') и 1.000 (2, 2').

кой частоте происходит этот переход. Так, для полностью нейтрализованного образца ПДКС-1.7-Ni $G' > G''$ во всей исследованной области частот, что свидетельствует о наличии в нем достаточного количества физических узлов. Величина G' является функцией температуры.

На рис. 6б приведена температурная зависимость G' при частоте 1 Гц для никельсодержащих образцов различной степени нейтрализации. Видно, что в интервале 25–90°C G' уменьшается, особенно сильно для образцов с меньшим содержанием ионов (кривая 1). Это указывает на диссоциацию значительного числа узлов, происходящую с повышением температуры. Однако при дальнейшем нагревании в области 120–200°C наблюдается увеличение G' , что в свою очередь означает возникновение новых узлов. При нагревании иономеров в интервале 160–180°C они теряют способность к течению вследствие образования стабильной сетки аналогично тому, как это происходит с исходными ПДКС, не содержащими ионов металла, при нагревании выше 90°C [19].

Сказанное выше иллюстрируется рис. 7, где представлены термомеханические кривые образцов ПДКС-3-Ni, полученных прессованием при 140 и 180°C, а также при комнатной температуре. Видно, что сетки, образованные при 25 и 140°C, являются термообратимыми, о чем свидетельствует их переход в вязкотекучее состояние при повышении температуры (кривые 1 и 2). Кроме того, эти образцы хорошо растворяются в неполярных (непрогретых) или в смесях полярного и неполярного растворителей (прогретые при 140°C). Термомеханическая кривая образца, прогретого при 180°C, характеризуется отсутствием участка, соответствующего течению по крайней

мере до 250°C (при более высоких температурах начинаются деструкционные процессы). Такая термически необратимая сетка не растворяется ни в полярных, ни в неполярных растворителях, а лишь ограниченно набухает в них. Очевидно, что в зависимости от температуры предварительного нагревания в силоксановых иономерах возникают узлы различной природы. Естественно, что тип и число узлов решающим образом должны влиять и на механические свойства иономеров.

Механические свойства иономеров при одноосном растяжении

Исследовали растяжение пленок трех типов: полученных из раствора (тип А), прессованием при комнатной (тип Б) и при повышенной темпе-

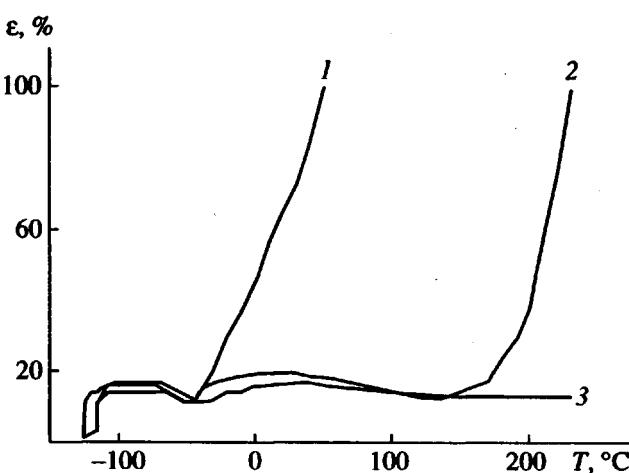


Рис. 7. Термомеханические кривые образцов ПДКС-3-Ni, полученных при 25 (1), 140 (2) и 180°C (3).

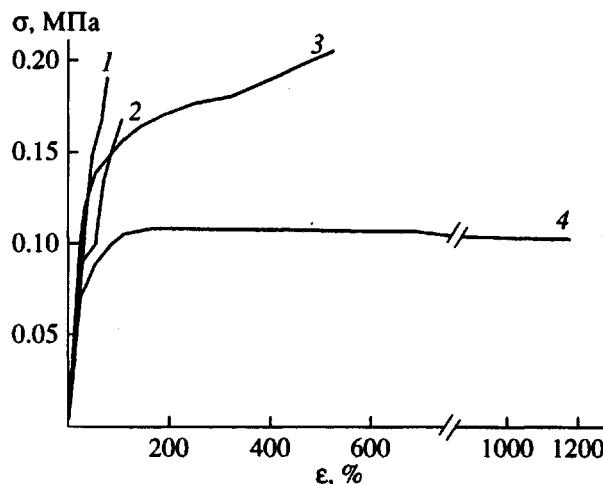


Рис. 8. Кривые растяжения пленок ПДКС-3-Ni (1, 2) и ПДКС-3-Zn (3, 4), полученных из раствора (1, 3) и прессованием при комнатной температуре (2, 4).

ратурах (тип В). Различный способ получения пленок предполагал возможность реализации в них узлов разного типа.

На рис. 8 приведены кривые растяжения цинк- и никельсодержащих пленок, сформированных при комнатной температуре (типы А и Б). Видно, что способ получения пленок особенно сильно влияет на их механические свойства в случае цинксодержащего иономера. Кривая растяжения ПДКС-3-Zn, полученного прессованием (кривая 4), характеризуется наличием протяженного, практически горизонтального участка, отвечающего развитию необратимой пластической деформации. Это означает, что при переосаждении иономеров и их последующем прессовании при комнатной температуре стабильные межмолекулярные узлы почти не образуются. Напротив, формирование пленок из раствора (кривые 1 и 3) способствует образованию определенного числа стабильных узлов. Это проявляется в развитии уже больших обратимых деформаций, увеличении разрывного напряжения и уменьшении разрывной деформации. Отметим также, что при любом способе получения разрывная деформация цинксодержащих полимеров всегда больше, чем у никельсодержащих.

На рис. 9а и 9б представлены температурные зависимости разрывного напряжения σ_p и разрывной деформации ϵ_p для пленок ПДКС-3-Zn и ПДКС-3-Ni, полученных при 140°C. Эти образцы проявляют обратимую деформацию до 140°C, а при дальнейшем повышении температуры переходят в вязкотекучее состояние. Как видно, σ_p цинксодержащего образца постепенно падает с ростом температуры. Для никельсодержащего образца температурная зависимость σ_p более

сложная, однако в целом тенденция к падению σ_p с повышением температуры сохраняется. Разрывная деформация ϵ_p для обоих образцов в области 70–110°C проходит через минимум.

Пленки, полученные из силоксановых иономеров, прогретых при 180°C, устойчивы вплоть до 200°C. На рис. 9в, 9г показаны температурные зависимости σ_p и ϵ_p таких образцов. Как для ПДКС-3-Zn, так и для ПДКС-3-Ni увеличение температуры приводит к снижению σ_p и ϵ_p .

Влияние степени нейтрализации групп COOH на механические свойства силоксановых иономеров исследовали только для образцов, прогретых при 180°C, поскольку из материалов с низкой степенью нейтрализации при 25 и 140°C не удалось получить качественных пленок. На рис. 10 приведены кривые растяжения при 25°C пленок ПДКС-3-Zn с различной степенью нейтрализации групп COOH. С повышением содержания цинка наблюдается увеличение σ_p и уменьшение ϵ_p .

Структурные аспекты

Реологические и механические свойства силоксановых иономеров указывают на различный характер и уровень структурирования этих систем, который, по-видимому, можно отнести к существованию в них различных внутри- и межмолекулярных связей, способных к реорганизации с изменением температуры.

В принципе в силоксановых иономерах с различной степенью нейтрализации могут существовать следующие типы связей и взаимодействий: ионные (солевые) связи COO-Mt, электростатическое притяжение ионных пар, координационные связи между карбоксильными группами и атомами металлов, координационные связи между кислородом силоксановой цепи и ионами металла, водородные связи между свободными группами COOH.

При взаимодействии ПДКС с солями двухвалентных металлов образующиеся солевые связи являются преимущественно внутри-, а не межмолекулярными, о чем свидетельствуют способность к течению, растворимость и низкие значения $[\eta]$ иономеров. Следовательно, значительное отличие реологических и механических свойств силоксановых иономеров и ПДКС, не подвергнутых термической обработке, связано с наличием указанных выше более сильных физических межмолекулярных взаимодействий, чем водородные связи в ПДКС. Наиболее важными из них являются электростатические взаимодействия между ионными парами, которые приводят к их агрегации в мультиплеты, играющими роль физических узлов. При рассмотрении внутри- и межмолекулярных взаимодействий в иономерах следует учитывать возможность присутствия в них неболь-

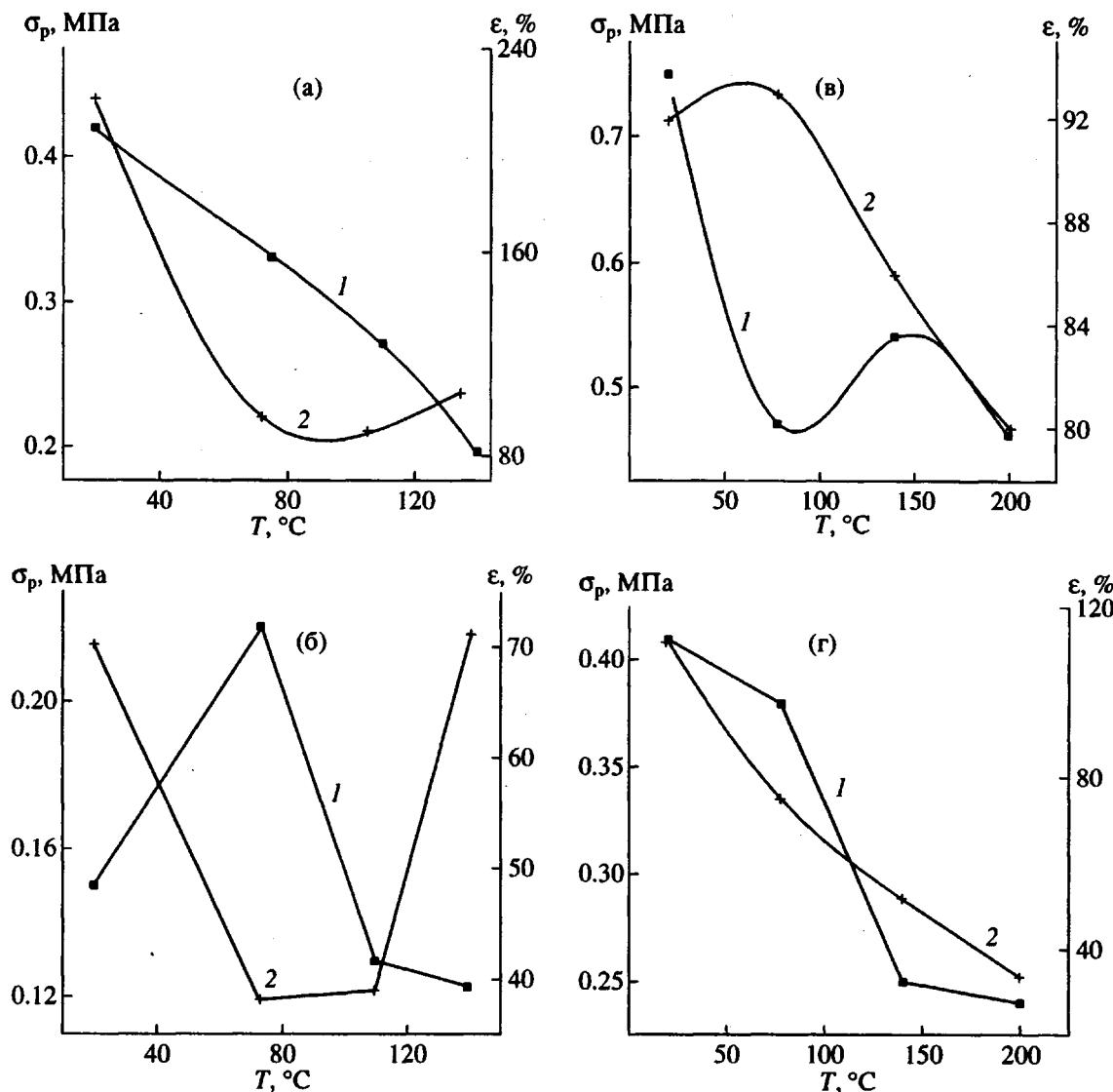


Рис. 9. Температурная зависимость σ_p (1) и ε_p (2) ПДКС-3-Зн (а, в) и ПДКС-3-Ні (б, г), полученных при 140 (а, б) и 180°C (в, г).

шого количества воды (очень трудно контролируемого). Молекулы воды могут препятствовать агрегации ионных пар и образованию межмолекулярных координационных связей, тем самым уменьшая суммарное межмолекулярное взаимодействие.

Изменение температуры приводит к диссоциации и реорганизации как меж-, так и внутримолекулярных связей. При начальном повышении температуры до 140°C происходит диссоциация части координационных и водородных связей, которая, с одной стороны, должна вызывать уменьшение межмолекулярного взаимодействия (распад межмолекулярных связей), а с другой стороны, способна привести к увеличению межмолекулярного взаимодействия (распад внутримолекулярных связей и перестройка их в межмолекулярные) и формированию при нагревании до

140°C более устойчивой сетчатой структуры, растворимой уже только в смеси полярного и неполярного растворителей. Увеличение межмолекулярного взаимодействия может быть также следствием удаления молекул воды при повышении температуры.

Образование необратимой сетки при более высоких температурах связано с перегруппировкой внутримолекулярных солевых и координационных связей в межмолекулярные, аналогично тому, как это происходит при перегруппировке водородных связей в ПДКС [21]. Движущей силой процесса является также энтропийный фактор – стремление системы к статистической реорганизации системы связей. Однако в силу большей стабильности солевых связей, чем водородных, эта реорганизация происходит при более высоких температурах.

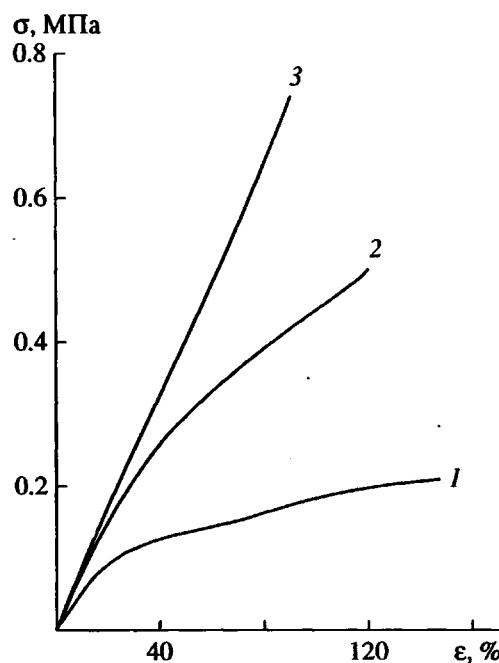


Рис. 10. Кривые растяжения ПДКС-3-Zn, полученного при 180°C. Мольное соотношение Zn : COOH = 0 : 1 (1), 0.0625 : 1.0 (2) и 1 : 1 (3).

Таким образом, необратимые сетки, полученные при нагревании иономеров при 180°C, содержат узлы различного типа: узлы, образованные солевыми и координационными связями, а также физические узлы, представляющие собой мультиплеты ионных пар. Нами сделана попытка определить вклад физических и химических поперечных связей в модуль упругости таких необратимых иономерных сеток. С этой целью были измерены набухание и равновесный модуль упругости иономеров в толуоле, смесях толуола с этианолом, в этианоле и в пиридине. Определив равновесный модуль упругости и объемную долю полимера в равновесно набухшем геле, мы рассчитали молекулярную массу отрезка цепи между узлами сетки M_c при помощи уравнения статистической теории высокомолекулярной химии

$$M_c = A \rho R T V_2^{1/3} / G,$$

Параметры сухой и набухшей сетки образца ПДКС-2,5-Ni, прогретого при 180°C

Растворитель	Модуль упругости G , кПа	Объемная доля полимера в равновесно набухшем геле V_2	$M_c \times 10^{-3}$	M_c/M_e^*
Без растворителя	420	1.00	5.8	2.1
Толуол	270	0.28	5.8	2.1
Толуол : этианол = 90 : 10	209	0.25	7.3	2.7
Толуол : этианол = 50 : 50	240	0.52	8.1	3.0
Этианол	240	1.00	10.0	3.7
Толуол : пиридин = 90 : 10	92	0.24	16.2	6.0

* M_e , равная 2.7×10^{-3} , — средняя молекулярная масса отрезка цепи между двумя карбоксильными группами.

где A — фронт-фактор, ρ — плотность полимера, R — универсальная газовая постоянная, T — температура, V_2 — объемная доля полимера в равновесно набухшем полимере, G — равновесный модуль упругости.

Результаты этого расчета представлены в таблице. Можно видеть, что M_c сетки без растворителя и в толуоле одинаковы. Это указывает на то, что неполярный растворитель не влияет на количество эластически активных цепей и что все узлы, существующие в сетке, сохраняются в его присутствии. Добавление к толуолу этианола (полярный растворитель), который способен вызывать диссоциацию агрегатов ионных пар, приводит к исчезновению таких физических узлов. В присутствии этианола остаются только узлы, образованные ионными (солевыми) и координационными связями, которые и определяют величину модуля упругости сетки. Количество координационно связанных узлов было установлено при исследовании набухания образца иономера в смеси толуола с пиридином, молекулы которого способны образовывать координационные связи с атомами переходных металлов за счет имеющейся неподеленной пары электронов на атоме азота. Как видно из таблицы, в отсутствие растворителя M_c в иономере в ~2 раза больше молекулярной массы M_c отрезка цепи между группами COOH исходного ПДКС. Это указывает на то, что только каждая вторая ионная группа входит в узлы сетки, в то время как в образовании химических поперечных связей участвует примерно каждая четвертая. Наличие в необратимой сетке солевых межмолекулярных связей подтверждается следующим фактом: при нагревании (160°C) в присутствии карбоксилсодержащего олигомера с одной концевой COOH-группой ($\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-[\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}]_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ($n = 6-8$)), происходит перераспределение солевых связей вследствие переацидирования и блокировки ионных групп, и спицкий полимер растворяется.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование силоксанкарбоксилатных иономеров показало, что в основе их структурообразования могут лежать различные процессы.

Во-первых, это характерная для всех иономеров агрегация ионных пар в мультиплеты, результатом которой является образование физической сетки. Во-вторых, в отличие от известных карбоксиподобных иономеров при нагревании выше 140°C образуется сетчатая структура, в основе которой лежит реорганизация внутримолекулярных солевых и координационных связей в межмолекулярные.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pineri M., Eisenberg A. // Structure and Properties of Ionomers. NATO Advanced Study Institute Series 198. Dordrecht, Holland: D. Reidel Publ. Co, 1987.
2. McKnight W.J., Earnest T.R. // Macromol. Rev. 1981. V. 16. P. 41.
3. Tant M.R., Wilkes G.L. // J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. 1988. V. 28. № 1. P. 1.
4. Hara M., Sauer J.A. // J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. 1994. V. 34. № 3. P. 325.
5. Eisenberg A. // Macromolecules. 1970. V. 3. № 2. P. 147.
6. Mauritz K.A. // J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. 1988. V. 28. № 1. P. 65.
7. Eisenberg A. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 18. P. 4098.
8. Долгоплоск Б.А., Рейх В.Н., Тинякова Е.И., Калайус А.Е., Корюшенко З.А., Сладкович Е.Г. // Каучук и резина. 1957. № 6. С. 1.
9. Agarwal P.K., Lundberg R.D. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 10. P. 1918.
10. Broze G., Jerome R., Teyssie Ph. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 3. P. 920.
11. Fitzgerald J.J., Weiss R.A. // J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. 1988. V. 28. № 1. P. 100.
12. Hird B., Eisenberg A. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 24. P. 6466.
13. Щеголихина О.И. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1987.
14. Васильев В.Г., Щеголихина О.И., Роговина Л.З., Жданов А.А. // Тез. докл. 16 симпозиума "Реология-92". Днепропетровск: Пороги, 1992. С. 79.
15. Graiver D., Litt M., Baer E. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1979. V. 17. P. 3573.
16. Companik J.E., Bidstrup S.A. // Polymer. 1994. V. 35. № 22. P. 2083.
17. Жданов А.А., Кашутина Э.А., Щеголихина О.И. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 7. С. 1551.
18. Щеголихина О.И., Васильев В.Г., Роговина Л.З., Левин В.Ю., Жданов А.А., Слонимский Г.Л. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 11. С. 2370.
19. Rogovina L.Z., Shchegolikhina O.I., Vasil'ev V.G., Levin V.Yu., Zhdanov A.A. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1991. V. 45. P. 53.
20. Васильев В.Г., Роговина Л.З., Слонимский Г.Л., Папков В.С., Щеголихина О.И., Жданов А.А. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 2. С. 242.
21. Rogovina L.Z., Vasil'ev V.G., Papkov V.S., Shchegolikhina O.I., Slonimskii G.L., Zhdanov A.A. // Macromol. Symp. 1995. V. 93. P. 135.
22. Coleman M.M., Lee J.Y., Painter P.C. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 8. P. 2339.
23. Конюх И.В., Виноградов Г.В., Константинов А.А. // Пласт. массы. 1963. № 10. С. 45.
24. Васильев В.Г., Козлов О.А., Константинов А.А., Крашенинников С.К., Роговина Л.З., Слонимский Г.Л. // Коллоид. журн. 1977. № 5. С. 938.
25. Роговина Л.З., Васильев В.Г., Слонимский Г.Л. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 2. С. 254.
26. Донцов А.А. Процессы структурирования эластомеров. М.: Химия, 1978.
27. Fetters L.J., Graessley W.W., Hadjichristidis N., Kiss A.D., Pearson D.S., Younghouse L.B. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 6. P. 1644.
28. Peifer D.G., Kaladas J., Duvdevani J., Higgins I.S. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 6. P. 1397.
29. Mans C., Fayt R., Jerome R., Teyssie Ph. // Polymer. 1995. V. 36. № 10. P. 2083.

Ionomers Based on Carboxyl-Containing Poly(dimethylcarbosiloxane)

V. G. Vasil'ev, O. I. Shchegolikhina, R. A. Myagkov, L. Z. Rogovina,
A. A. Zhdanov, and V. S. Papkov

Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

Abstract—The rheological and mechanical properties of siloxane ionomers were studied on the samples synthesized by interaction of zinc and nickel acetates with poly(dimethylcarbosiloxanes), having $M = (2.0\text{--}6.5) \times 10^4$ and containing 0.8–3.0 mol % of randomly arranged side carboxyl groups. It was found that associates of ionomer macromolecules exhibited an unusually slow decay kinetics in dilute solutions. The viscosity of ionomers in the block grows by several orders of magnitude with increasing metal content. The viscosity of ionomers increases with the shear stress not only in solutions (as in carbochain ionomers), but in the block as well. Heat treatment of the ionomers leads to the formation of three-dimensional cross-linked structures of two types: the reversible physical networks at 120–140°C, or the irreversible networks with chemical cross-links at 160–180°C. Mechanical properties of the ionomers are significantly affected by the temperature of preliminary heat treatment. The character of bonds, forming the cross-links of networks of various types, is discussed.