ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2006, том 48, № 1, с. 66–73

УДК 541.64:539.3:536.4

ДИНАМИЧЕСКИЕ МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГОМО- И СОПОЛИМЕРОВ С АРИЛЕНЭФИРКЕТОНОВЫМИ ЗВЕНЬЯМИ, СОДЕРЖАЩИМИ БОКОВЫЕ КАРБОКСИЛЬНЫЕ ГРУППЫ, И ИХ СОЛЕЙ[1]

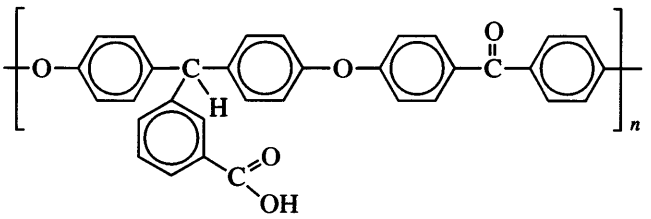
© 2006 г. Г. Г. Никифорова, М. И. Бузин, В. Г. Васильев, М. Н. Ильина, А. Н. Рябев, В. В. Шапошникова, С. Н. Салазкин, Л. З. Роговина, В. С. Папков

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 03.02.2005 г.
Принята в печать 01.07.2005 г.

Методами динамического механического, термомеханического, термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии изучены свойства полиариленэфиркетона с боковыми карбоксильными группами, сополимеров, содержащих звенья этого гомополимера, и их солей с различной степенью нейтрализации щелочными металлами. Показано, что меняя природу атома металла, а также степень нейтрализации карбоксильных групп гомополимера и содержание таких групп в сополимере, можно изменять свойства полимеров, в частности их способность к образованию ионных пар, а значит, и их температуру стеклования. Установлено, что для полимерных солей при 100%-ной нейтрализации карбоксильных групп модуль накопления и температура стеклования возрастают с уменьшением радиуса иона металла. Показана возможность регулирования термостабильности полиариленэфиркетона с боковыми карбоксильными группами и сополимеров с различным содержанием таких групп путем изменения природы и количества введенного металла.

В последние годы синтезированы новые ароматические полимеры с повышенной жесткостью основной цепи, которые содержат боковые полярные группы, обусловливающие сильное взаимодействие между макромолекулами. В частности, синтезирован полиариленэфиркетон с боковой карбоксильной группой в каждом звене (полимер П-1) [1–3]:



Введение этой группы является весьма перспективным, поскольку она способна как к ионизации, так и к образованию водородных связей с различными группами, что должно придавать данным полимерам дополнительные специфические свойства.

Изучение особенностей структуры и свойств указанных ароматических полимеров с разной степенью нейтрализации боковых ионогенных групп представляет интерес с точки зрения оценки влияния жесткости полимерной цепи и специфических межмолекулярных взаимодействий на иономерные свойства полимера.

Одним из способов изменения степени нейтрализации является введение различного количества одновалентных металлов. Другой способ варьирования количества ионных групп – использование сополимеров с разным содержанием карбоксильных групп с их последующей обработкой щелочами.

В нашей предыдущей работе было показано, что взаимодействие полимера П-1 с гидроокисями одновалентных металлов приводит к образованию полимерных солей, которые в разбавлен-

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 03-03-32636).

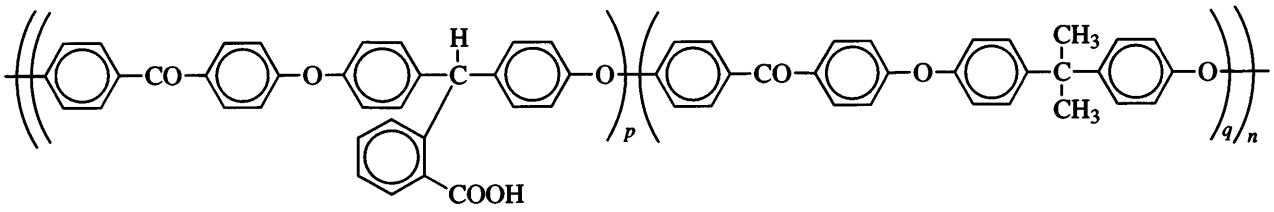
E-mail: ggn@ineos.ac.ru (Никифорова Галина Григорьевна).

ных растворах проявляют свойства полиэлектролитов [3]. По мере возрастания концентрации полимера соль переходит от состояния полиэлектролита к состоянию иономера, для которого характерно наличие не свободных ионов металла, а ионных пар полимер–ион металла [4–7]. В литературе подробно изучены свойства гибкоцепных иономеров в зависимости от природы и количества введенных ионов, в то время как для жесткоцепных полимеров таких работ весьма мало.

В настоящей работе исследовано влияние природы и количества введенного металла на динамические механические и термические свойства солей полиариленэфиркетона, обладающего повышенной жесткостью цепи и содержащего боковую карбоксильную группу в каждом звене, и сополимеров с различным содержанием карбоксильных групп.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Были получены полимер П-1 и статистические сополимеры, в которых содержание фрагментов с боковой карбоксильной группой уменьшено за счет введения фрагментов, не содержащих таких групп, а именно сополимеры на основе 4,4'-дифторбензофенона и двух бисфенолов: 4,4'-дигидрокси-2"-карбокситрифенилметана (*p*) и 2,2'-бис(4'-гидроксифенил)пропана (*q*) при доле компонента p = 0.05–0.75, а также их калиевые, натриевые и литиевые соли:



Молекулярная масса изученных гомо- и сополимеров с p = 0.05–0.25, 0.75 по данным светорассеяния составляла (40–60) × 10^3, а для сополимера с p = 0.5 ее значения равны 22.5 × 10^3 и 22.3 × 10^4 [3]. Способы введения ионов металлов и методы оценки степени нейтрализации подробно изложены в работе [3].

Термомеханические характеристики образцов определяли на приборе УИП-70 при скорости нагревания 2.5 град/мин и давлении 0.1 МПа.

Динамические механические характеристики пленок изучали на приборе DMA-983 фирмы "Du-Pont" при частоте 1 Гц и скорости нагревания 1 град/мин. Пленки получали прессованием при температуре 200–240°C (в зависимости от содержания металла в полимере и состава сополимеров) и давлении 10–12 МПа.

ТГА полимеров проводили на Дериватографе-К (МОМ, Венгрия) при скорости нагревания 5 град/мин на воздухе.

Методом ДСК образцы исследовали на дифференциальном сканирующем калориметре "Mettler-822e" при скорости нагревания 20 град/мин в атмосфере аргона. Температуру стеклования определяли по середине ступени на ДСК-термограмме.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние количества и природы металла на температуры разложения и стеклования полимеров

Для определения верхнего температурного предела работоспособности была изучена термостойкость полимера П-1 и его солей. Из рис. 1 видно, что введение атомов щелочных металлов приводит к существенному снижению термостойкости полимера П-1.

Температура начала деструкции, за которую принимали температуру 5%-ной потери массы, для полимера П-1 составляет 440°C. Для образцов со степенью нейтрализации карбоксильных групп 100% наблюдается понижение температуры начала деструкции на 75°C при введении атомов лития и на 105°C при введении атомов калия. Следует отметить, что снижение термостойкости солей по сравнению с исходными веществами, содержащими карбоксильную группу, характерно для органических соединений различной природы [8].

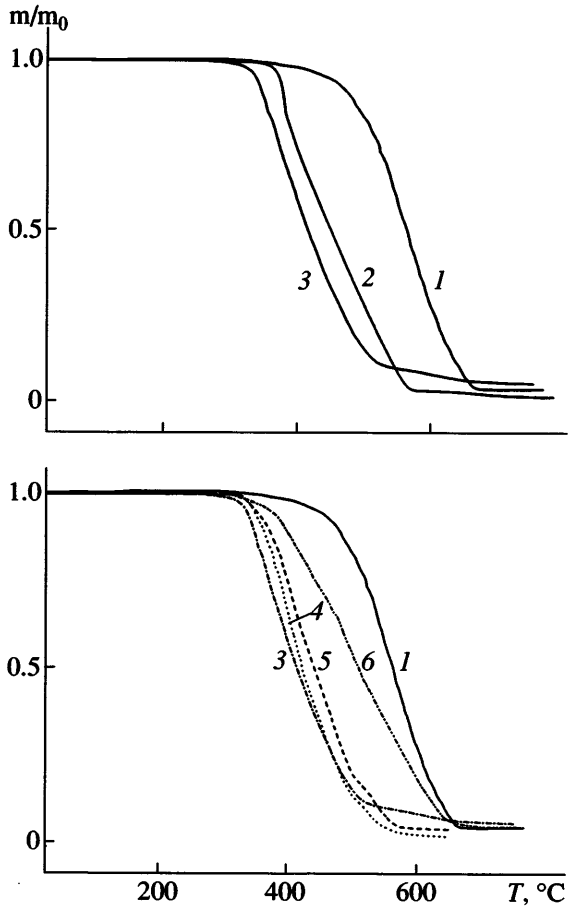


Рис. 1. Термогравиметрические кривые для полимера П-1 (*1*) и его литиевых (*2*) и калиевых (*3–6*) солей со степенью нейтрализации карбоксильных групп 100 (*2*, *3*), 70 (*4*), 20 (*5*) и 5% (*6*).

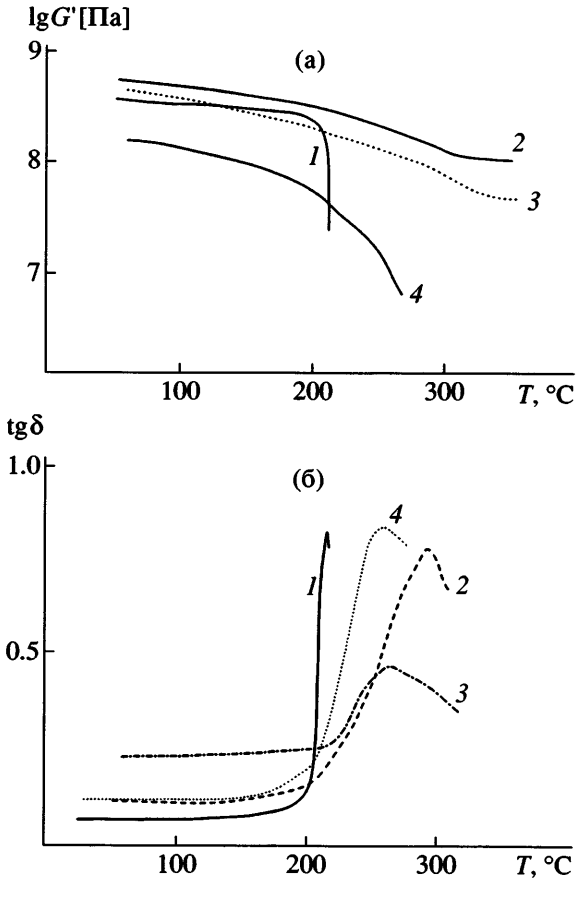


Рис. 2. Температурные зависимости $\lg G'$ (а) и $\mathrm{tg}\,\delta$ (б) для полимера П-1 (*1*) и его литиевых (*2*), натриевых (*3*) и калиевых (*4*) солей при степени нейтрализации карбоксильных групп 100%.

В случае частичной нейтрализации карбоксильных групп в полимере П-1 температура начала деструкции зависит от количества введенного металла, как это видно из рис. 1б.

Измерены динамические механические характеристики пленок полимера П-1, а также его солей с калием, натрием и литием с различной степенью нейтрализации в интервале 20–310°C. На рис. 2 представлены температурные зависимости модуля накопления G' и тангенса угла механических потерь $\mathrm{tg}\,\delta$ для полимера П-1 и его солей при степени нейтрализации карбоксильных групп 100%. Видно, что наибольшую величину G' имеет литиевая соль полимера П-1 (кривая *2*), а наименьшую – калиевая соль полимера П-1 (кривая *4*), причем G' у последней соли даже меньше, чем у исходного полимера П-1. Для исходного карбоксилсодержащего полимера величина G' слабо зависит от температуры вплоть до области расстекловывания, в то время как для полимерных солей G' постепенно уменьшается с повышением температуры.

Из рис. 3, на котором показано влияние степени нейтрализации на температурные зависимости G' для полимера П-1 и его калиевых солей, видно, что увеличение содержания ионов калия снижает модуль накопления.

Температуру стеклования T_c полимерных солей при степени нейтрализации карбоксильных групп 100% определяли по максимуму на температурной зависимости $\mathrm{tg}\,\delta$ (рис. 2б).

На рис. 4 представлены зависимости T_c и $\lg G'$ от радиуса иона металла. Как видно, с уменьшением радиуса $\lg G'$ и T_c возрастают. Такой же эффект влияния радиуса катиона на модуль упруго-

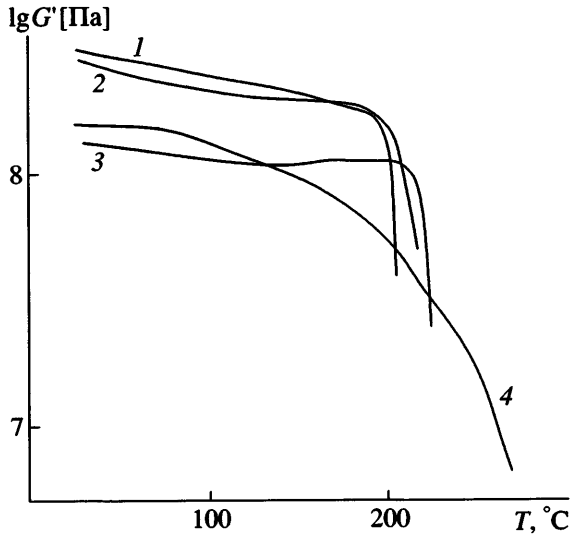


Рис. 3. Температурные зависимости $\lg G'$ для полимера П-1 (*1*) и его калиевых солей (*2–4*) при степени нейтрализации карбоксильных групп 5 (*2*), 20 (*3*) и 100% (*4*).

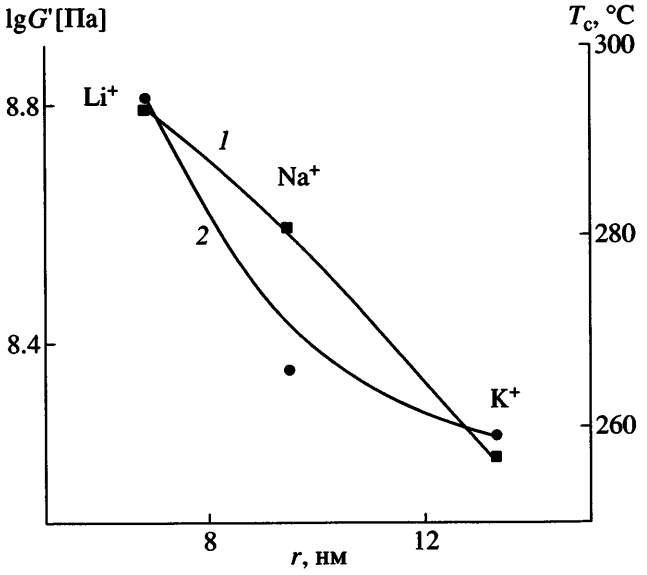


Рис. 4. Зависимости $\lg G'$ при 50°C (*1*) и T_c (*2*) от радиуса иона металла r для полимерных солей при степени нейтрализации карбоксильных групп 100%.

сти и T_c был обнаружен для иономеров на основе гибкоцепного полиизопрена с концевыми карбоксилатными группами, нейтрализованными щелочными и щелочноземельными металлами [5]. В работе [9] на примере иономеров на основе жесткоцепного перфторкарбоксилатного полимера с различными ионогенными заместителями обнаружена аналогичная зависимость T_c от радиуса катиона.

На рис. 5 представлены зависимости температуры стеклования калиевых и литиевых солей полимера П-1 от степени нейтрализации карбоксильных групп в полимере по данным динамического механического и термомеханического анализа. Температура стеклования возрастает с увеличением степени нейтрализации и соответственно с повышением содержания ионов металла.

Рост температуры стеклования иономеров на основе неполярного полистирола с увеличением содержания ионов металла описан в работе [10]. В работах [11, 12] на примере натриевых солей различных полиакрилатов показано, что чем выше T_c и полярность основной цепи исходного полимера, тем меньше повышается T_c полимерной соли при введении ионов натрия и тем ниже способность таких солей к образованию мультиплетов и кластеров. Формирование кластеров в случае иономеров на основе гибкоцепных полимеров [6, 7, 13] обычно проявляется в возникновении высокотемпературного максимума тангенса угла механических потерь, дополнительного к максимуму $\operatorname{tg}\delta$ в области стеклования. Однако в случае солей полимера П-1, как видно из рисунка 2б, на температурных зависимостях $\operatorname{tg}\delta$ отсутствуют дополнительные высокотемпера-

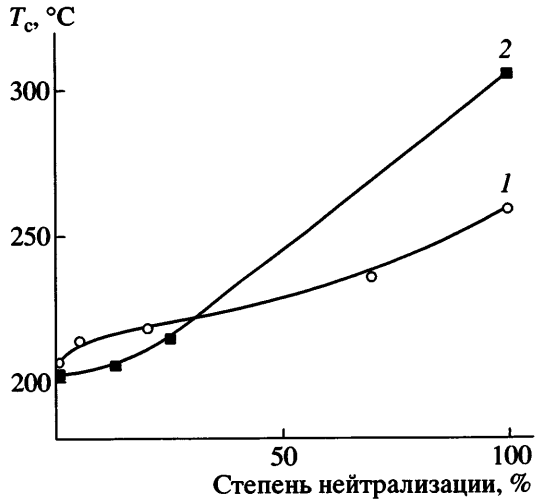


Рис. 5. Зависимость температуры стеклования от степени нейтрализации карбоксильных групп для калиевых (*1*) и литиевых солей П-1 (*2*).

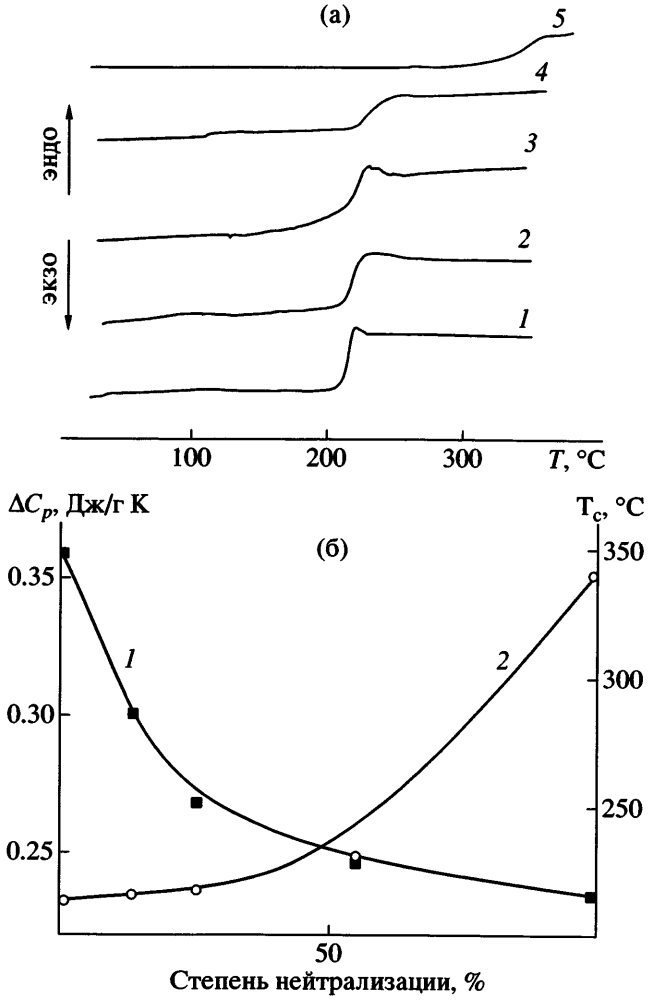


Рис. 6. Кривые ДСК для П-1 (*1*) и его литиевых солей (*2–5*) (а), а также зависимости величины скачка теплоемкости при стекловании (*1*) и температуры стеклования (*2*) от степени нейтрализации карбоксильных групп (б) для П-1 и его литиевых солей. а: степень нейтрализации карбоксильных групп 13 (*2*), 25 (*3*), 55 (*4*) и 100% (*5*).

турные максимумы, что хорошо согласуется с литературными данными для солей на основе жесткоцепных ароматических полифениленов [14]. Авторы работы [14] связывают отсутствие дополнительного высокотемпературного максимума tgδ и одновременное возрастание T_c полимерной соли со значительной жесткостью цепи, препятствующей образованию мультиплетов и кластеров.

О повышении температуры стеклования при увеличении содержания ионов щелочного металла свидетельствуют и данные ДСК для полимера П-1 и его солей с различным содержанием Li,

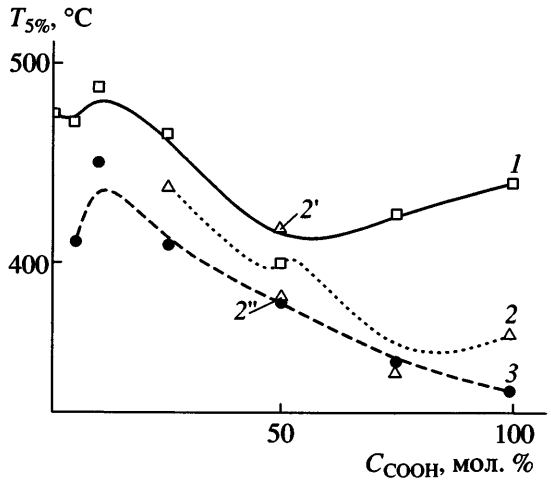


Рис. 7. Зависимость температуры начала деструкции для сополимеров (*1*) и их литиевых (*2*, *2'*, *2''*) и калиевых солей (*3*) от содержания звеньев с группами COOH. ММ исходного сополимера с $p = 0, 5$ равна 22.3×10^4 (*2'*) и 22.5×10^3 (*2''*).

приведенные на рис. 6а. Отметим, что рост T_c сопровождается снижением величины скачка теплоемкости при стекловании на кривой ДСК (рис. 6б). Это можно отнести к ограничению молекулярной подвижности в области высокоэластического состояния вследствие усиления межмолекулярного взаимодействия при увеличении содержания ионов Li. Аналогичное явление наблюдали для иономеров на основе сульфонированного ПС [15].

Более высокие по сравнению с данными ДМА значения T_c, найденные из кривых ДСК, связаны с различием условий проведения эксперимента и определением положения стеклования на температурной шкале.

Поведение сополимеров и их солей

Термостойкость сополимеров и их солей зависит как от химического строения сополимера, так и от природы и количества введенного щелочного металла. На рис. 7 сопоставлены зависимости температуры 5%-ной потери массы от содержания карбоксильных групп для сополимеров (кривая *1*) и их солей с литием (кривая *2*) и калием (кривая *3*) при предельно возможной в каждом случае степени нейтрализации. Видно, что для сополимеров эта зависимость имеет экстремальный характер с минимумом при содержании зве-

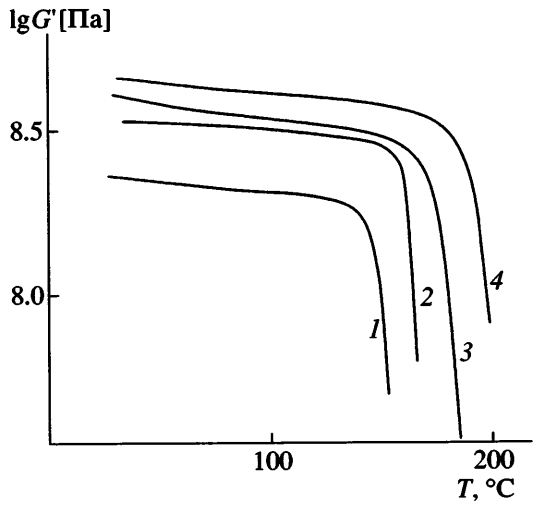


Рис. 8. Температурные зависимости $\lg G'$ для сополимеров с p = 0.05 (*1*), 0.25 (*2*), 0.50 (*3*) и 0.75 (*4*).

ньев с группами COOH 50 мол. %. Отметим также интересный факт увеличения на 15°C термостойкости сополимера, содержащего 10 мол. % звеньев с группами COOH, по сравнению с гомополимером без таких групп. Введение атомов щелочного металла (Li или K) приводит к существенному снижению термостойкости солей сополимеров, в отдельных случаях на 100°C, что, как было отмечено выше, характерно и для солей полимера П-1. На примере литиевых солей сополимера, содержащего 50 мол. % звеньев с карбоксильными группами, было оценено влияние ММ сополимера на степень нейтрализации групп COOH гидроокисью щелочного металла и влияние количества введенного щелочного металла на термостойкость сополимера. Были исследованы два сополимера с $M = 22.5 \times 10^3$ и 22.3×10^4. Данное различие в молекулярной массе приводит к разной максимальной степени замещения групп COOH атомами Li – 32% в первом случае и 7.5% во втором и соответственно к более высокой термостойкости в последнем случае (рис. 7, кривая *2*). На термостойкости исходных сополимеров указанное различие в ММ не сказывается.

На рис. 8 представлены температурные зависимости $\lg G'$ для сополимеров различного состава. Видно, что с увеличением содержания групп COOH модуль накопления возрастает.

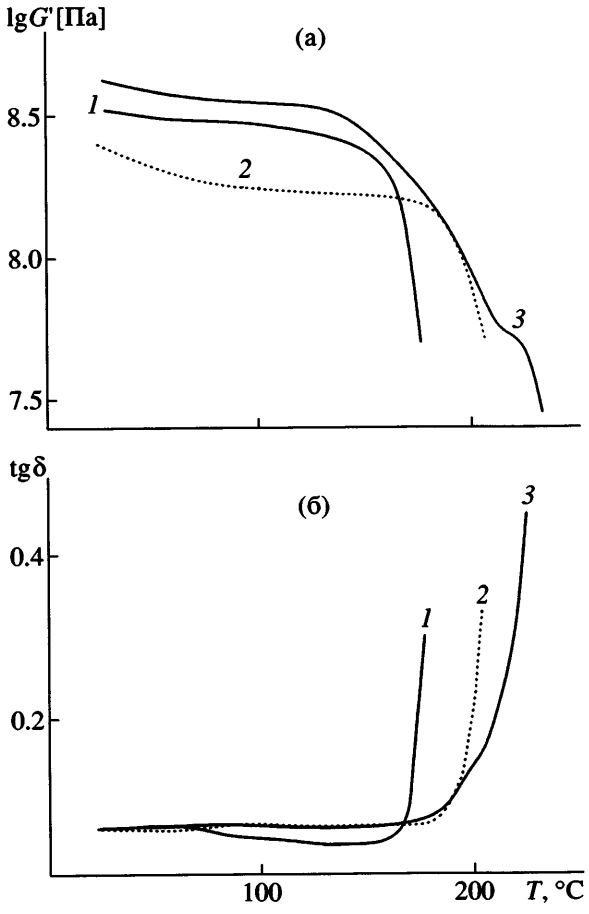


Рис. 9. Температурные зависимости $\lg G'$ (а) и $\mathrm{tg}\,\delta$ (б) для сополимера с p = 0.50 (*1*), его калиевой (*2*) и литиевой (*3*) солей.

На рис. 9 приведены температурные зависимости $\lg G'$ и $\mathrm{tg}\,\delta$ для сополимера, содержащего 50 мол. % звеньев с группами COOH, и его калиевых и литиевых солей. Видно, что введение ионов калия снижает G' и повышает T_c, аналогично тому, как это происходит в калиевых солях полимера П-1. Однако введение ионов лития существенно повышает и G', и T_c, что может быть связано с усилением ионного взаимодействия при уменьшении радиуса иона металла [5].

На рис. 10 представлены значения T_c для исходных сополимеров различного состава (кривая *1*) и их калиевых (кривая *2*) и литиевых (кривая *3*) солей. Для исходных сополимеров температура стеклования, определяемая по началу подъема на температурной зависимости $\mathrm{tg}\,\delta$ (поскольку полностью максимум $\mathrm{tg}\,\delta$ не реализовывался) и по данным ТМА, прямо пропорциональна содержа-

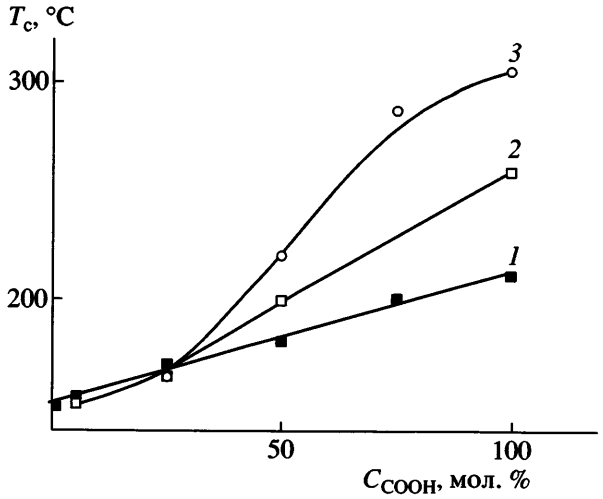


Рис. 10. Зависимость T_c от содержания звеньев с группами СООН для сополимеров (*1*), их калиевых (*2*) и литиевых солей (*3*) с предельно возможной степенью нейтрализации по данным динамического механического и термомеханического анализа.

нию карбоксильных групп в сополимере. Литиевые соли сополимеров имеют более высокие значения T_c по сравнению с калиевыми солями, как было отмечено выше для аналогичных солей полимера П-1.

Таким образом, изученные нами соли полиариленэфиркетона с боковой карбоксильной группой, обладающего повышенной жесткостью цепи, сополимеры с различным содержанием карбоксильных групп и их соли ведут себя подобно истинно жесткоцепным полимерам. Это проявляется в том, что на температурных зависимостях $tg\delta$ указанных полимеров отсутствует дополнительный высокотемпературный максимум $tg\delta$, соответствующий образованию второй фазы, т.е. кластеров, которые характерны для гибкоцепных полимеров. Однако в рамках однофазного состояния в изученных полимерах происходит ассоциация между катионами металлов и полианионом, обнаруженная нами в разбавленных растворах методом седиментации [16]. Эта ассоциация, естественно, сохраняется и в твердом состоянии полимеров, что проявляется, в частности в возрастании их температур стеклования по мере увеличения количества введенного металла. Влияние природы щелочного металла выражается в том, что с уменьшением радиуса иона (в ряду калий–натрий–литий) связь металла с полианионом имеет все более ковалентный характер, т.е. она становится более прочной, что также приводит к повышению температуры стеклования полимерных солей. Таким образом, область работоспособности сополимеров и солей, определяемая их температурой стеклования, расширяется с увеличением количества металла и при переходе от калия к литию, несмотря на уменьшение температур разложения этих полимеров, которые превышают температуру стеклования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Донецкий К.П., Салазкин С.Н., Горшков Г.В., Шапошникова В.В.* // Докл. РАН. 1996. Т. 350. № 2. С. 213.

2. *Роговина Л.З., Васильев В.Г., Никифорова Г.Г., Дубровина Л.В., Брагина Т.П., Комарова Л.И., Тимофеева Г.И., Бузин М.И., Салазкин С.Н., Шапошникова В.В., Рябев А.Н., Папков В.С.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 8. С. 1302.

3. *Роговина Л.З., Никифорова Г.Г., Бузин М.И., Васильев В.Г., Тимофеева Г.И., Дубровина Л.В., Брагина Т.П., Комарова Л.И., Рябев А.Н., Шапошникова В.В., Салазкин С.Н., Папков В.С.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 12. С. 2072.

4. *Tant M.R., Wilkes G.L.* // J. Macromol. Sci. C. 1988. V. 28. № 1. P. 1.

5. *Broze G., Jerome R., Teyssie P., Marco C.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1983. V. 21. № 11. P. 2205.

6. *Kim J.-S., Wu G., Eisenberg A.* // Macromolecules. 1994. V. 27. № 2. P. 814.

7. *Register R., Foucart M., Jerome R., Ding Y., Cooper L.* // Macromolecules. 1988. V. 21. № 3. P. 1009.

8. *Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А.* Начала органической химии. М.: Химия, 1970.

9. *Nakano Y., MacKnight W.J.* // Macromolecules. 1984. V. 17. № 8. P. 1585.

10. *Eisenberg A.* // Macromolecules. 1970. V. 3. № 1. P. 147.

11. *Kim J., Kim J.-S.* // Polym. Bull. 2001. V. 46. P. 403.

12. *Kim J.-S., Nah Y.H., Jarng S.-S.* // Polymer. 2001. V. 42. № 12. P. 5567.

13. *Eisenberg A., Hird B., Moore R.B.* // Macromolecules. 1990. V. 23. № 18. P. 4098.

14. *Besso E., Legras R., Eisenberg A., Gupta R., Harris F.W., Steck A.E., Yeager H.I.* // J. Appl. Polym. Sci. 1985. V. 30. № 10. P. 2821.

15. *Yang S., Sun K., Risen W.M.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1990. V. 28. № 10. P. 1685.

16. *Тимофеева Г.И., Дубровина Л.В., Брагина Т.П., Никифорова Г.Г., Васильев В.Г., Комарова Л.И., Бузин М.И., Рябев А.Н., Шапошникова В.В., Салазкин С.Н., Папков В.С., Роговина Л.З.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 11. С. 2005.

Dynamic, Mechanical, and Thermal Characteristics of Homopolymers and Copolymers Containing Arylene Ether Ketone Units with Carboxylic Side Groups and Their Salts

G. G. Nikiforova, M. I. Buzin, V. G. Vasil'ev, M. N. Il'ina, A. N. Ryabev, V. V. Shaposhnikova, S. N. Salazkin, L. Z. Rogovina, and V. S. Papkov

Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

Abstract—Properties of a poly(arylene ether ketone) with carboxyl side groups, copolymers containing units of this homopolymer, and their salts with different degrees of neutralization by alkali metals were studied by the methods of dynamic mechanical analysis, thermogravimetric analysis, and differential scanning calorimetry. By varying the nature of a metal atom and the degree of neutralization of carboxylic groups of homopolymer and their content in copolymers, one may change the properties of polymers, including their ability to form ion pairs and, hence, their glass transition temperatures. For polymer salts at the 100% neutralization of carboxylic groups, the storage modulus and the glass transition temperature are shown to increase with decreasing the radius of the metal ion. The thermal stability of poly(arylene ether ketone) with carboxylic side groups and copolymers with different contents of such groups may be controlled by varying the nature and content of the introduced metal.