

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 5

1972

УДК 541.64:535

СВЕТОСТОЙКОСТЬ ПОЛИСУЛЬФОНА

И. И. Хухрева, С. В. Деревягина, А. С. Барков

Полисульфоны, элементарное звено молекул которых содержит шестивалентный атом серы, относятся к числу термостойких полимеров [1]. По комплексу ценных технологических и эксплуатационных свойств особенно перспективен ароматический полисульфон, получаемый взаимодействием 4,4'-дихлордифенилсульфона и фенолята диана [2, 3]. Области применения полисульфона весьма разнообразны: от предметов домашнего обихода до деталей подводных лодок и космических кораблей [4].

Для выяснения возможности применения полисульфона в объектах космического назначения представляет интерес детальное изучение стойкости этого полимера к воздействию проникающей радиации и электромагнитного излучения в условиях вакуума, а также влияния на полимер высоких и низких температур.

В литературе имеются сведения относительно малой чувствительности полисульфона к ионизирующей радиации [5]. Вопрос термо- и фотокисления также подробно исследован [6]. Однако совместное воздействие на свойства полисульфона УФ-излучения, вакуума и повышенных температур не изучено.

Цель настоящей работы — исследование светостойкости пленок полисульфона в условиях вакуума и повышенных температур.

Методика исследования

Исследование светостойкости проводили путем сравнения физико-химических и механических свойств пленок до и после облучения. Пленки толщиной от 7 до 40 мк приготавливали из растворов в хлороформе нефракционированного полимера и отдельных его фракций. Для исследования использован полисульфон марки Р-3500.

Облучение проводили ксеноновой лампой ДКСШ-1000, спектральный состав излучения которой близок к солнечному [7]. Интенсивность потока излучения была равна 2 кал/см²·мин, что соответствует солнечной постоянной за пределами земной атмосферы. Во время облучения вакуум поддерживали на уровне $5 \cdot 10^{-5}$ мм, температура пленок была равна 150°.

Прочность на разрыв σ и относительное удлинение ε пленок определяли на электротензометрическом динамометре (ЭТД) на образцах размером 3 × 25 мм при скорости деформации 2 мм/сек [8]. Температуру хрупкости определяли по ГОСТу 10995-64, жесткость пленок по ГОСТу — 8977-59 на приборе ЭТД с криоприставкой.

Для изучения физико-химических свойств полисульфона использовали методы определения характеристической вязкости и количества гельфракции δ, методы фракционирования (дробным осаждением) и турбидиметрического титрования. Молекулярный вес подсчитывали по формуле [9]

$$M = 2,3 \cdot 10^{-4} [\eta]^{0,71},$$

где [η] — характеристическая вязкость полисульфона в хлороформе.

Дифференциальные кривые молекулярно-весового распределения (МВР) построены по результатам турбидиметрического титрования с предварительной калибровкой по данным фракционирования. Для отдельных образцов полимера были получены кривые седиментационного осаждения на ультрацентрифуге F-120.

Результаты и их обсуждение

Свойства облученных пленок в значительной мере определяются их толщиной и временем воздействия УФ-излучения. Как видно из рис. 1 и 2, основное изменение свойств происходит в течение первых суток облучения и сильнее всего выражено в тонких пленках. Так, например, по-

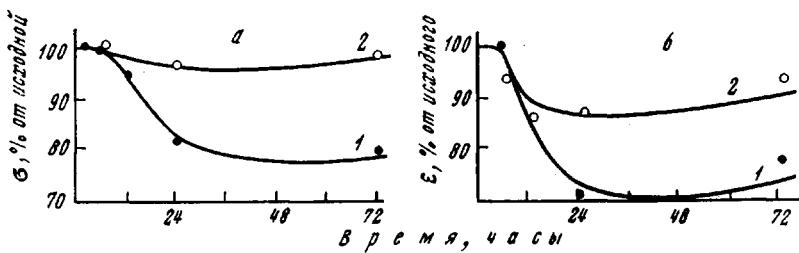


Рис. 1. Изменение σ (а) и ϵ (б) пленок полисульфона в зависимости от времени облучения. Толщина пленок 15 (1) и 40 $\mu\text{м}$ (2)

ле 24 час. экспозиции σ и ϵ пленки толщиной 15 $\mu\text{м}$ понизились на 20 и 30% соответственно, тогда как σ пленки в 40 $\mu\text{м}$ близка к исходному значению, а ϵ уменьшилось на 10% от первоначальной величины. С уменьшением толщины пленки повышается δ и $[\eta]$ растворимой части полимера (рис. 2).

При увеличении времени облучения с 24 до 72 час. механические характеристики пленок практически остаются на том же уровне, при этом скорость роста δ и $[\eta]$ замедляется.

Появление δ наряду с увеличением $[\eta]$ растворимой части полисульфона свидетельствует об укрупнении макромолекул вплоть до образования нерастворимых структур с поперечными связями. Наличие таких структур в определенной степени обусловливает стабильность прочностных свойств пленок при длительном УФ-облучении.

Вместе с тем поперечные связи ограничивают подвижность молекулярных цепей, что приводит к увеличению жесткости и повышению температуры хрупкости (таблица), а следовательно, последнее может оказывать неблагоприятное влияние на механические свойства изделий из полисульфона при отрицательных температурах.

Образование поперечных связей приводит не только к появлению геля, но и к существенному изменению МВР растворимой части полимера (рис. 3). После 1 часа облучения происходит сдвиг максимума кривой МВР в область низких молекулярных весов, что объясняется частичным переходом в гель молекул с большим молекулярным весом. При более длительном облучении (24 часа) процесс структурирования захватывает молекулы, остающиеся в золе, и на кривой МВР появляются три пика в

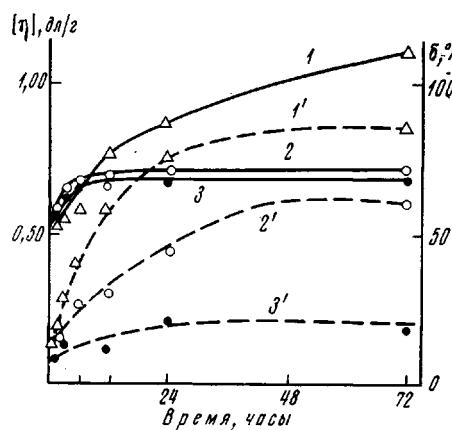


Рис. 2. Зависимость $[\eta]$ золь-фракции (1–3) и δ (1'–3') от времени облучения пленок полисульфона толщиной 7 (1, 1'), 15 (2, 2') и 10 $\mu\text{м}$ (3, 3')

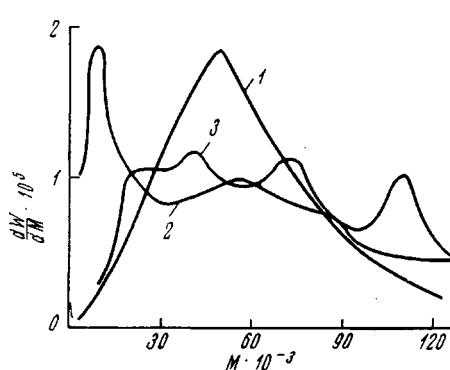


Рис. 3. Дифференциальные кривые МВР исходного полисульфона (1) и после облучения в течение 1 (2) и 24 час. (3), кривые 2 и 3 относятся к растворимой части полимера

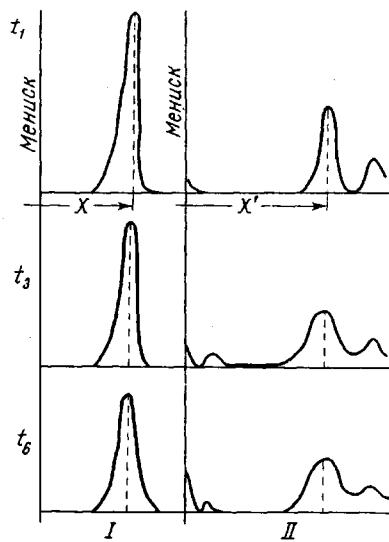


Рис. 4

области молекулярных весов 40, 70 и $110 \cdot 10^3$. Изменение формы кривой МВР можно также проследить по результатам исследования растворов облученного и необлученного полисульфона на ультрапентрифуге. На кривых седиментации (рис. 4) раствора полимера после 24 час. облучения также имеются три пика, соответствующих долям полимера с различным молекулярным весом.

Таким образом, при УФ-облучении в вакууме в полисульфоне одновременно развиваются процессы «сшивания» и разрыва цепей макромолекул. Количественная оценка соотношения вероятности протекания обоих процессов может быть дана на основании предположения о пригодности для этой цели уравнения (1), которое применяется для случаев радиационного [10] облучения полимеров

$$S + \sqrt{S} = p_0 / q_0 + 1 / q_0 u \cdot r, \quad (1)$$

где S — доля растворимой части полимера, p_0 и q_0 — вероятность разрыва и образования поперечных связей, u — число звеньев в макромолекуле, r — доза облучения. Поскольку облучение проводили при постоянной интенсивности, для графического нахождения величины p_0 / q_0 дозу облучения можно заменить временем облучения.

Жесткость и температура хрупкости пленок полисульфона

Вид испытаний	До облучения	После облучения в течение 72 час.
Жесткость при 20°	0,42	0,69
То же, при 150°	0,69	1,20
Температура хрупкости, °C	-150	-108

При длительном облучении содержание золь-фракции стремится к предельному количеству S_∞ , которое равно [10]

$$S_\infty = p_0 / q_0 + 0,5(1 - \sqrt{1 - 4p_0 / q_0}) \quad (2)$$

Предельное количество δ_∞ , выраженное в процентах от всего количества полимера, следовательно, равно

$$\delta_\infty = (1 - S) \cdot 100$$

Расчет показал, что предельное количество δ_∞ и соотношение вероятности разрыва и образования поперечных связей зависит от толщины

Рис. 4. Градиентные кривые, полученные при седиментации полисульфона, необлученного (I) и облученного в течение 24 час. (II); t — время после начала опыта, X и X' — расстояние от максимума градиентной кривой до оси ротора, скорость ротора — 42820 об/мин

Рис. 5. Зависимость p_0 / q_0 (1) и δ_∞ (2) от толщины облученных пленок

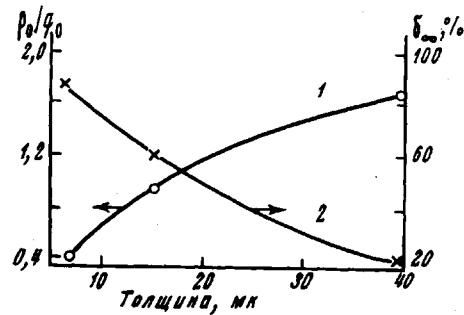


Рис. 5

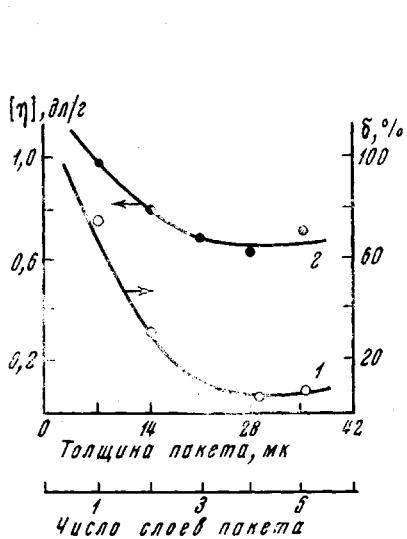


Рис. 6

Рис. 6. δ (1) и $[\eta]$ (2) пленок полисульфона, облученных в виде пакета. Толщина каждого слоя 7 мк, время облучения 12 час.

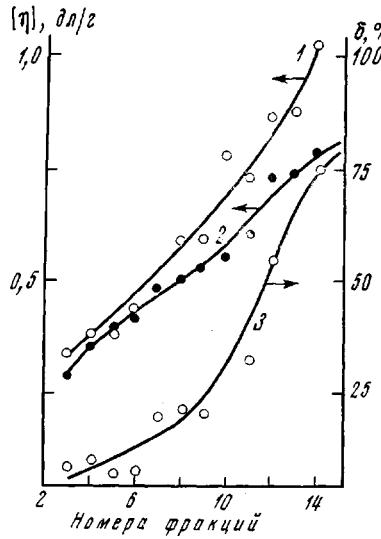


Рис. 7

Рис. 7. $[\eta]$ (1) и δ (3) после облучения пленок полисульфона, приготовленных из фракций с различным молекулярным весом; $[\eta]$ фракций полисульфона, которые использовали для приготовления пленок (2)

пленок (рис. 5). С увеличением толщины пленки вероятность образования поперечных связей и количество геля уменьшаются. Эта особенность связана с характером поглощения УФ-радиации. Для многих полимеров наблюдается поглощение коротковолнового УФ-излучения в тонком поверхностном слое, глубина которого определяется природой полимера и дозой облучения [11, 12]. Основная же масса материала поглощает менее активное длинноволновое излучение. Поэтому можно ожидать, что в более глубоких слоях пленки соотношение p_0/q_0 иное, чем в поверхностном слое. Полученные нами величины p_0/q_0 , являются, по существу, усредненными для всей массы пленки данной толщины.

Неравномерность действия УФ-излучения по толщине пленки хорошо иллюстрируется рис. 6, на котором приведена $[\eta]$ и δ по слоям пакета из пленок толщиной по 7 мк. После 12 час. облучения наибольшее изменение свойств наблюдалось в первых двух слоях, ближайших к источнику излучения.

Изменение свойств полисульфоновых пленок после воздействия на них УФ-излучения связано с величиной первоначального молекулярного веса. С ростом последнего возрастает δ и повышается $[\eta]$ оставшейся растворимой части полимера (рис. 7). Это объясняется тем, что при одинаковом числе образующихся поперечных связей масса материала, пе-

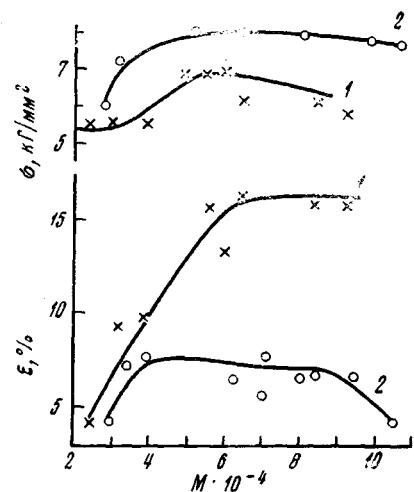


Рис. 8. Зависимость σ и ϵ необлученных (1) и облученных (2) пленок от молекулярного веса полисульфона

переходящая в нерастворимое состояние, определяется размером молекул полимера.

Как видно из рис. 8, увеличение молекулярного веса от $25 \cdot 10^3$ до $60 \cdot 10^3$ благоприятно сказывается на величине σ и ε необлученных пленок. Дальнейший рост молекулярного веса не вызывает существенного изменения этих показателей. После облучения подобная зависимость сохраняется только для σ , а ε сначала несколько увеличивается, а в области молекулярных весов $(9-10) \cdot 10^3$ понижается, что, по-видимому, связано с потерей эластичности вследствие образования значительного количества «спищих» структур. В области молекулярных весов $(50-90) \cdot 10^3$ пленки полисульфона в необлученном состоянии и после облучения обладают оптимальными характеристиками.

Выводы

1. Изучено изменение физико-механических и физико-химических свойств пленок полисульфона в результате воздействия УФ-излучения в условиях вакуума и повышенной температуры. Показано, что основное изменение свойств происходит в первые часы облучения. При одинаковом времени облучения степень изменения свойств зависит от толщины облучаемых пленок.

2. Под влиянием УФ-излучения в вакууме происходит укрупнение макромолекул и образование поперечных связей, что приводит к повышению жесткости и температуры хрупкости, а также к потере растворимости полисульфона. При этом наблюдается резкое изменение молекулярно-весового распределения растворимой части полимера.

3. Отношение вероятностей разрыва молекул и образования поперечных связей, а также предельное количество гель-фракции в случае действия УФ-излучения зависит от толщины облучаемых образцов.

4. Пленки полисульфона обладают оптимальными прочностными характеристиками в необлученном состоянии и после облучения в области молекулярных весов $(50-90) \cdot 10^3$.

Институт биофизики
АН СССР

Поступила в редакцию
5 X 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. E. N. Hill, J. R. Caldwell, *J. Polymer Sci.*, **A2**, 1251, 1964.
2. Бельг. пат. 650476, 1965.
3. R. N. Johnson, A. G. Farnham, R. A. G. Cendinning, W. F. Hall, C. N. Merriam, *J. Polymer Sci.*, **5**, А-1, 2375, 2398, 1967.
4. D. F. Morgan, B. C. Wendle, *Modern Plastics Encyclopedia*, Washington, 1968, p. 217.
5. A. Davis, M. H. Cleaves, J. H. Golden, M. B. Huglin, *Makromolek. Chem.*, **129**, 63, 1968.
6. B. D. Gesner, P. G. Kelleher, *J. Appl. Polymer Sci.*, **12**, 1199, 1968.
7. Е. Boettner, L. Miedler, *Appl. Optics*, **2**, 105, 1963.
8. Г. В. Волков, А. С. Барков, XVI конференция по высокомолекулярным соединениям, Рига, 1966.
9. Ю. П. Вырский, В. Ф. Кузяева, Е. И. Ахметьева, М. С. Акутина, Пласт. массы, 1968, № 9, 28.
10. А. Чарлзби, Ядерные излучения и полимеры, Изд-во иностр. лит., 1962.
11. K. S. Osborgn, *J. Polymer Sci.*, **38**, 357, 1959.
12. А. С. Барков, И. А. Коровина, И. И. Хухрева, Сб. Медико-технические проблемы индивидуальной защиты человека, вып. 3, Минздрав, 1969, стр. 112.

LIGHT STABILITY OF POLYSULFONE

I. I. Khukhreva, S. V. Derevagina, A. S. Barkov

Summary

The light stability of polysulfone films has been studied at 150° in vacuum 5×10^{-5} mm. The change in the properties of the films depends on the irradiation time and on the thickness of samples. Under the action of UV-radiation cross-linked structures are formed in polysulfone, which leads to appearance of an insoluble gel, to increase of rigidity and the brittle point and to decrease of strength and elongation at break. The probabilities ratio of the rupture of macromolecules and of cross-linking depends on the thickness of the sample being irradiated.