Том (А) XIX ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 1977 № 6

УДК 541.64:536.4:539.3

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДА

Сергеев В. А., Шитиков В. К., Неделькин В. И., Аскадский А. А., Бычко К. А., Слонимский Г. Л., Коршак В. В.

Термической обработкой линейного полифениленсульфида (ПФС) на воздухе при ~320° получены полимеры разветвленного и частично сшитого строения, что подтверждено данными ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, а также результатами определения теплоты плавления кристаллической фазы полимера методом сканирующей калориметрии. Изучена зависимость физико-механических свойств ПФС от условий их термической обработки и найдены пути повышения области работоспособности ПФС.

Ранее нами было показано, что полифениленсульфиды (ПФС) линейного и разветвленного строения [1] обладают высокой термо- и теплостойкостью [2]. Из имеющихся в литературе данных (в основном рекламного и патентного характера) известно, что для повышения механической прочности ПФС подвергают термической обработке [3—5]. Однако противоречивость сведений в этих работах не дает возможности однозначно определить влияние повышенных температур на структуру и свойства ПФС. Целью настоящей работы является установление оптимальных условий термообработки ПФС линейного строения и исследование зависимости физико-механических свойств от условий их термообработки.

Термической обработке подвергали расплав ПФС на воздухе при температуре 320° в течение 1—300 час. Полученные после термообработки продукты измельчали и под давлением формовали в таблетки (размерами 4×10×15 *мм*), удельную ударную вязкость и прочность на изгиб которых определяли на приборе «Динстат».

Теплоту плавления кристаллической фазы полимера измеряли на сканирующем калориметре ДСМ-2 при скорости нагрева 12,5 *град/мин*. Область работоспособности образцов определяли на приборе системы Регеля — Дубова [6] по известной методике [7].

Окисление ПФС до полифениленсульфона осуществляли смесью 30%-ного водного раствора перекиси водорода и 50%-ной уксусной кислоты в суспензии по методу, описанному нами ранее [8].

На рис. 1 приведены данные термомеханических испытаний термообработанных образцов ПФС. Как видно из рисунка, температура размягчения ПФС повышается с увеличением продолжительности термообработки. Интересно отметить, что образец ПФС, термообработанный в течение 300 час., практически не размягчается до 410° и его деформация при температуре 500° составляет всего около 16%.

Из рис. 2 видно, что с увеличением продолжительности термообработки при 320° с 6 до 48 час. прочность ПФС на удар и изгиб значительно возрастает — с 1 и 150 до 4 *кГ·см/см*^{2} и 650 *кГ/см*^{2} соответственно, а затем при дальнейшей термообработке уменьшается. Экстремальную зависимость механических свойств ПФС от продолжительности термообработки предположительно можно объяснить структурными изменениями, приводящими к переходу от жесткоцепного низкомолекулярного ПФС, имеющего невысокую механическую прочность, к более высокомолекулярному или частично сшитому и гибкому полимеру, механическая прочность которого

резко возрастает. Об образовании редкой сшивки между макромолекулами свидетельствуют также данные, полученные нами ранее [2]. С увеличением продолжительности термообработки, по-видимому, вначале увеличивает-

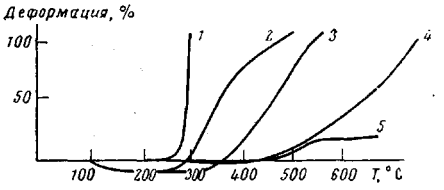

Рис. 1

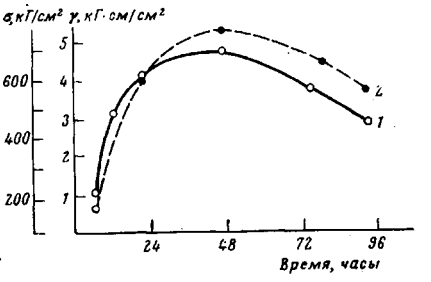

Рис. 2

Рис. 1. Термомеханические кривые сжатия образцов исходного ПФС (*1*), ПФС, полученного через 12 (*2*), 48 (*3*) и 300 час. термообработки при 320° (*4*), а также полифениленсульфона, полученного окислением ПФС (*5*)

Рис. 2. Зависимость удельной ударной вязкости σ (*1*) и прочности на изгиб γ (*2*) ПФС от продолжительности термообработки при 320°

ся плотность поперечных связей, а затем возрастает скорость побочных процессов старения и деструкции, в результате чего прочность материала снижается.

В таблице приведены результаты калориметрических измерений теплоты плавления кристаллической фазы полимера *.

Как видно из таблицы, с увеличением продолжительности термообработки уменьшается теплота плавления кристаллической фазы ПФС. Одновременно с этим снижается температура плавления полимера. В це-

Зависимость теплоты и температуры плавления ПФС от продолжительности термообработки при 320°

Продолжительность термообработки, часы	Теплота плавления полимера, *кал/г*	Т. пл. кристаллической фазы, °С
0	5,12	276
6	3,70	267
24	0,52	240
96	0,00	Плавления нет

лом это можно объяснить увеличением дефектности кристаллических образований вследствие процессов структурирования и вызванной ими аморфизации ПФС. По данным ИК-спектров (получены на приборе UR-20, таблетки с KBr), с увеличением продолжительности термообработки в ПФС возрастает интенсивность полос поглощения в области 860 $см^{-1}$, характерных для деформационных колебаний 1,2,4-трехзамещенных бензольных колец, с одновременным снижением интенсивности полос поглощения в области 820 $см^{-1}$, характерных для колебаний 1,4-дизамещенных ароматических ядер.

Повышение температуры размягчения ПФС (рис. 1), уменьшение степени его упорядоченности, по данным рентгеноструктурного анализа [2] (причем впервые определено, что переход от кристаллической структуры исходного образца к полностью аморфному полимеру наблюдается после термообработки в течение 96 час.), калориметрические и спектральные данные подтверждают, что в результате термообработки линейного ПФС при 320° свыше 48 час. происходит его структурирование.

* Измерения выполнены И. И. Дубовик.

Таким образом, все эти результаты указывают на то, что на начальных стадиях термообработки происходит образование разветвленности и увеличение молекулярной массы ПФС, что способствует, по-видимому, повышению его механической прочности.

Можно было ожидать, что при достижении степени полимеризации ПФС, превышающей величину механического сегмента, и при достаточно

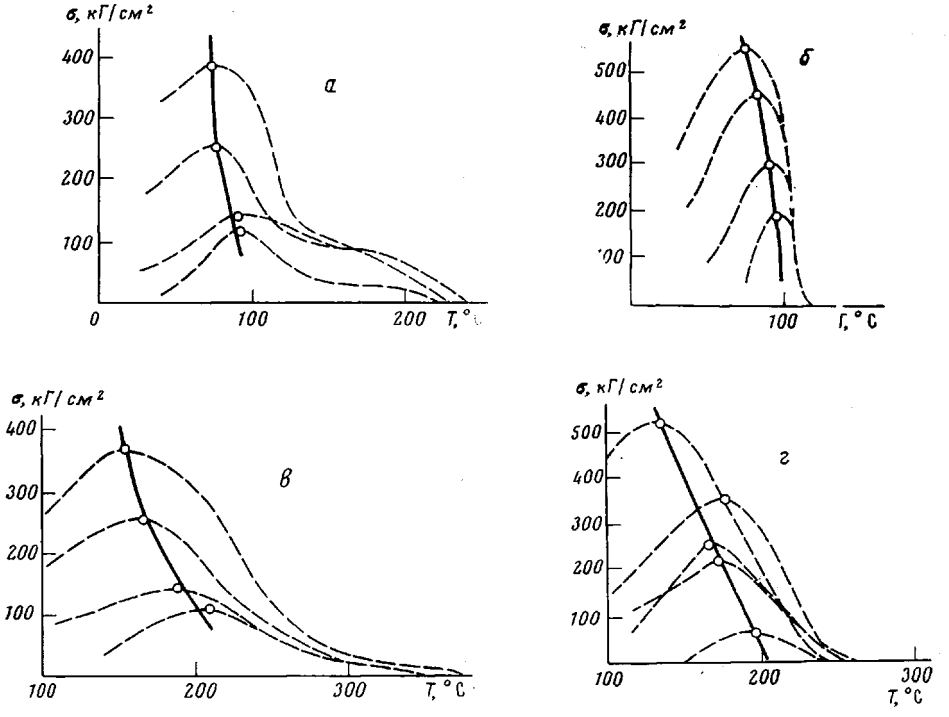

Рис. 3. Область работоспособности ПФС, термообработанного при 320°: *а* — 6, *б* — 24, *в* — 300 час.; *г* — область работоспособности полифениленсульфона, полученного окислением ПФС

редких разветвлениях полимер начнет проявлять высокоэластические свойства. Незначительные деформационные изменения термообработанных до 96 час. образцов ПФС, начинающиеся при температуре около 100° (рис. 1, кривые *2* и *3*), возможно, являются проявлением высокоэластических свойств ПФС. Для подтверждения этого предположения нами был проделан контрольный опыт: при определении термомеханической кривой на образец, нагретый до температуры 170°, воздействовали дополнительной нагрузкой, в результате чего деформация увеличилась на 15%, однако после снятия дополнительной нагрузки наблюдалось восстановление деформации до исходной величины, что свидетельствует о высокоэластическом характере этой деформации. Кроме того, следует отметить, что, по данным термомеханических испытаний (рис. 1, кривая *4*), область высокоэластического состояния в продукте, термообработанном в течение 300 час., отсутствует, что, очевидно, связано со значительным увеличением частоты сшивания.

На рис. 3, *а*, *б* приведены области работоспособности ПФС, термообработанных в течение 6 и 24 час. Как видно из этих рисунков, область работоспособности образцов ограничена температурой ≈100°, что связано с появлением в термообработанных образцах высокоэластичности, приводящей к резкому снижению напряжений в полимере. Тот факт, что кривые, ограничивающие область работоспособности ПФС, термообработанного в течение 6 час., достигают ~240° (при нагрузке на образец менее

100 *кГ/см*^{2}), можно объяснить некоторой остаточной кристалличностью полимера. При определении области работоспособности кристаллических образцов вспомогательные кривые (пунктирные) образуют весьма протяженный «шлейф» в области высоких температур и низких напряжений. Такой ход релаксационных кривых характерен [9] для жесткоцепных кристаллизующихся полимеров; в таких случаях кривая, ограничивающая область работоспособности (сплошная линия), остается в области низких температур, что связано с размягчением аморфной части полимерного тела. Чтобы расширить область работоспособности ПФС в сторону более высоких температур, необходимо было либо существенно повысить частоту сшивки и «подавить» этим проявление высокоэластичности, либо изменить химическое строение системы путем полимераналогичных превращений, вызывающих появление сильного межцепного взаимодействия за счет наличия полярных групп в основной цепи полимера. С этой целью посредством длительной термообработки при 320° (до 300 час.) нами были получены полностью аморфные ПФС, не размягчающиеся (по термомеханическим кривым) до температуры свыше 400°. Область работоспособности такого образца показана на рис. 3, *в*. Хорошо видно, что кривая, ограничивающая область работоспособности, существенно смещена в область более высоких температур по сравнению с контрольным образцом (рис. 3, *б*). Так как при длительной термообработке на воздухе при 320° окисления ПФС не происходит, что подтверждают данные элементного состава, то повышение температуры размягчения во всем исследованном нами диапазоне напряжений можно объяснить только образованием разветвленного и частично сшитого ПФС.

Кроме того, ранее нами было показано [8], что повысить теплостойкость ПФС можно путем окисления его перекисью водорода до соответствующего полифениленсульфона. В результате этого температура размягчения полученного полимера повышается до температуры его разложения (свыше 500°). По данным термомеханических испытаний (рис. 1, кривая *5*), область высокоэластического состояния в окисленном полимере отсутствует. Как и ожидалось, переход от ПФС к полифениленсульфону приводит к резкому увеличению области работоспособности (рис. 3, *г*), ограниченной приблизительно теми же температурными пределами, что и для ПФС, термообработанного при 320° на воздухе в течение 300 час.

Таким образом, теплостойкие полимерные системы на основе ПФС могут быть получены как термической обработкой полимера при повышенных температурах с образованием частой сетки поперечных химических связей, так и полимераналогичными превращениями, приводящими к образованию полимеров, имеющих сильное межмолекулярное взаимодействие.

Полученные нами данные могут явиться основой для разработки конкретных рекомендаций по переработке ПФС в различные изделия.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию 23 IX 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, В. И. Неделькин, В. В. Коршак,* Высокомолек. соед., *А17*, 2420, 1975.
2. *В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, В. И. Неделькин, Н. В. Батенина, В. В. Коршак,* Высокомолек. соед., *Б17*, 710, 1975.
3. *J. S. Scoggin,* Пат. США 3793256, 1974; Chem. Abstrs, *81*, 14277e, 1974.
4. Europlast. Mon., *46*, 77, 1973, РЖХим, 1974, 2с 472.
5. Plastvarlden, 1973, N 2, 44.
6. *А. А. Аскадский,* Физико-химия полиарилатов, «Химия», 1968.
7. *Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский,* Механика полимеров, 1965, № 1, 36.
8. *В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, В. И. Неделькин, В. В. Коршак,* Высокомолек. соед., *А18*, 533, 1976.
9. *С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Л. А. Беридзе, А. Н. Мжельский, А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак,* Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 931.