

УДК 541.64:542.954

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИМЕСЕЙ НА ПРОЦЕССЫ ДЕСТРУКЦИИ И СТРУКТУРИРОВАНИЯ ПОЛИСУЛЬФОНА

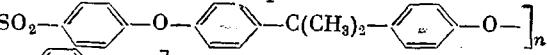
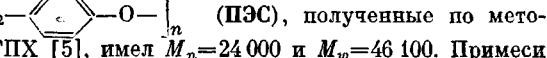
*Наркон А. Л., Левантовская И. И., Котов Ю. И.,  
Коновалова Б. Е., Рейтбурд Л. И., Болотина Л. М.,  
Блюменфельд А. Б.*

Исследованы закономерности деструкции и структурирования ароматического полисульфона при  $360^\circ$  без примесей и в присутствии железа и дифенилолпропана. Примеси железа способствуют окислению метильных групп полимера и ускоряют сшивание; дифенилолпропан взаимодействует с полисульфоном с разрывом полимерной цепи.

Ароматический полисульфон (ПСФ) на основе дифенилолпропана (ДФП) и 4,4'-дихлордифенилсульфона применяют как конструкционный термопласт, перерабатываемый в изделия экструзией и литьем под давлением при температурах до  $360^\circ$  [1]. При таких температурах могут протекать процессы термической и термоокислительной деструкции, приводящие к сшиванию линейного ПСФ [2–4], что затрудняет переработку полимера и ухудшает его эксплуатационные свойства. Структурирование ПСФ при изотермическом прогревании в вакууме обусловлено одновременно протекающими процессами сшивания и разрывов полимерной цепи [2].

Известно, что термостабильность ПСФ существенно снижается в присутствии различных технологических примесей, среди которых наиболее активны соединения трехвалентного железа и ДФП [4, 5]. Эти примеси ускоряют окисление и термораспад полимера в вакууме. Однако если железо ускоряет только сшивание [4], то в присутствии ДФП в зависимости от концентрации и температуры наблюдается как структурирование, так и нехарактерное для ПСФ снижение его ММ [5].

Поэтому представляло интерес более подробно исследовать закономерности процессов деструкции и структурирования ПСФ при термоокислении и в присутствии примесей железа и ДФП, а также изучить происходящие при этом химические изменения в полимере.

Использовали ПСФ  и полиэфирсульфон  (ПЭС), полученные по методике работы [6]. ПСФ, по данным ГПХ [5], имел  $M_n=24\,000$  и  $M_w=46\,100$ . Примеси железа в виде коллоидного раствора гидролизованного хлорного железа (0,05% в полимере в расчете на  $\text{Fe}^{+3}$ ) и ДФП (2%) вводили в порошкообразные полимеры, как в работе [4]. Термообработку проводили при  $360^\circ$  в среде аргона (порошки в кюветах из алюминиевой фольги), на воздухе (пленки толщиной 50 мкм, нанесенные на стеклянную подложку поливом из раствора в метиленхлориде), в приборе ИИРТ.

Характеристическую вязкость ПСФ рассчитывали по формуле  $[\eta]=(\eta_{\text{уд}}/c)/(1+0,33\eta_{\text{уд}})$  [7]. Удельную вязкость  $\eta_{\text{уд}}$  измеряли в вискозиметре Уббелоде при  $25^\circ$  и концентрации  $c=1$  г полимера / 100 мл хлороформа. Показатель текучести расплава (ПТР) определяли на приборе ИИРТ при нагрузке 28,5 Н и диаметре капилляра 1 мм. Нерастворимую гель-фракцию выделяли экстракцией до постоянного веса термообработанных полимеров хлороформом (ПСФ) или ДМФ (ПЭС) в приборе Сокслета.

ИК-спектры снимали на спектрофотометре «Specord-75IR». Образцы полимеров предварительно измельчали в жидким азоте и прессовали в таблетки с КBr. При отнесении полос поглощения использовали данные работ [8, 9].

Изотермическое прогревание при  $360^\circ$  в инертной среде ПСФ без примесей сопровождается незначительным ростом  $[\eta]$  полимера (рис. 1).

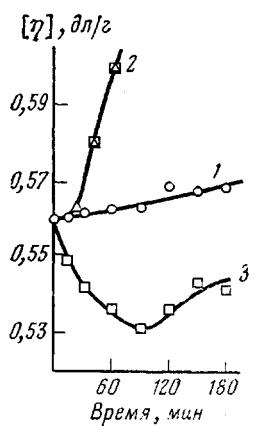


Рис. 1

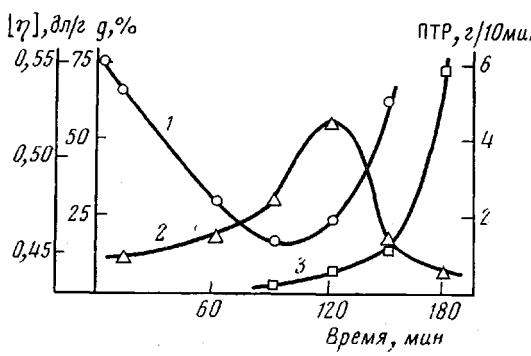


Рис. 2

Рис. 1. Изменение во времени характеристической вязкости ПСФ без примесей (1) и с примесями железа (2) и ДФП (3) при прогревании (360°) в среде аргона. Квадраты относятся к образцам, содержащим гель-фракцию

Рис. 2. Изменение во времени характеристической вязкости (1), ПТР (2) и содержания гель-фракции (3) при прогревании (360°) ПСФ с примесью ДФП в приборе ИИРТ

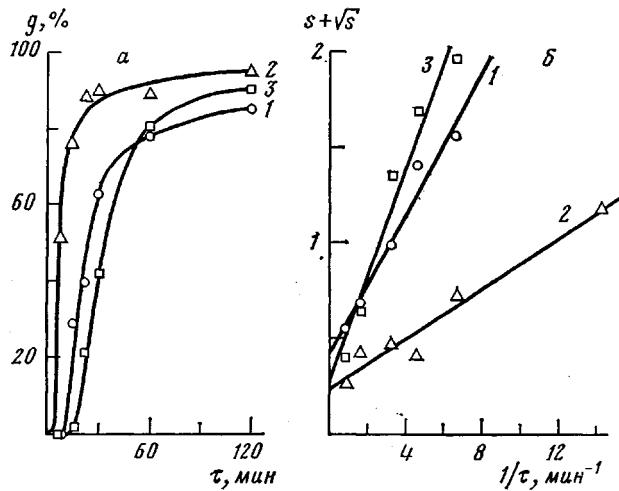


Рис. 3. Изменение во времени содержания гель-фракции в ПСФ без примесей (1) и с примесями железа (2) и ДФП (3) при прогревании (360°) на воздухе (а) и те же данные в координатах  $(s + \sqrt{s}) - 1/\tau$  (б)

В тех же условиях примеси железа значительно ускоряют структурирование ПСФ и уже через 40 мин приводят к образованию нерастворимой гель-фракции. В присутствии ДФП  $[\eta]$  полимера проходит через минимум.

Снижение ММ при термообработке ПСФ в отсутствие примесей не наблюдали [2–4], поэтому влияние ДФП дополнительно исследовали в условиях, близких к процессу переработки полимера литьем под давлением (на приборе ИИРТ). Наблюдаемое (рис. 2) изменение во времени  $[\eta]$  ПСФ также имеет экстремальный характер, однако из-за частичного доступа к полимеру кислорода при экспозиции в приборе ИИРТ химические процессы ускоряются, и поэтому деструкция ПСФ протекает более интенсивно, а последующее структурирование приводит к образованию гель-фракции. Следует отметить, что гелеобразование начинается при значениях  $[\eta]$  ниже исходного и при максимальном значении ПТР. Вероятно, уже в начальной стадии процесса наряду с преимущественным протеканием процессов деструкции происходит также структурирование. Это

согласуется с данными работы [5], где методом ГПХ показано уширение ММР термообработанного ПСФ с примесью ДФП одновременно в области высоких и низких ММ.

Термоокисление ПСФ при  $360^{\circ}$  сопровождается быстрым образованием нерастворимой гель-фракции. При этом влияние примесей на накопление гель-фракции (рис. 3, а) аналогично их влиянию на  $[\eta]$  полимера в инертной среде (рис. 1). Образование геля в присутствии железа начинается практически без индукционного периода и протекает с высокой скоростью. В присутствии ДФП период индукции гелеобразования увеличивается, но скорость накопления гель-фракции выше, чем в ПСФ без примесей. Во всех исследованных случаях предельное содержание гель-фракции меньше 100%. Это можно объяснить протеканием при термоокислении ПСФ наряду со сшиванием процессов деструкции.

Скорости параллельно протекающих процессов сшивания и разрыва полимерной цепи можно рассчитать методом гель-золь-анализа, разработанным Чарлзби [10] для структурирования полимеров при радиолизе. Метод Чарлзби применим также при изотермическом тепловом инициировании процессов сшивания и разрыва полимерной цепи [11]. Учитывая, что ММР исследуемого ПСФ близко к наиболее вероятному распределению Флори ( $M_w/M_n=1,92$ ), для расчета использовали соотношение

$$s + \sqrt{s} = \frac{f_0}{q_0} + \frac{1}{q_0 p_n} \cdot \frac{1}{\tau}, \quad (1)$$

где  $s$  — доля растворимой золь-фракции,  $q_0$  и  $f_0$  — скорости сшивания и разрыва цепи (число сшивавшихся или разрывающихся звеньев в единицу времени);  $p_n$  — среднечисленная степень полимеризации;  $\tau$  — время термообработки. Ранее показано, что соотношение (1) справедливо при структурировании ПСФ в вакууме [2], а также при термоокислении полиимидов и полибензоксазолов [12].

Кинетические кривые накопления гель-фракции в координатах  $(s + \sqrt{s}) - 1/\tau$  (рис. 3) трансформируются в прямые, что указывает на возможность применения уравнения (1) при термоокислении ПСФ, в том числе в присутствии примесей железа и ДФП. В таблице представлены рассчитанные из параметров этих прямых значения  $f_0$  и  $q_0$ , а также периоды индукции гелеобразования  $\tau_g$ , максимальное накопление гель-фракции (при  $\tau=\infty$ )  $g_\infty$  и средняя ММ отрезка цепи между двумя соседними сшивками (при  $\tau=\infty$ )  $M_{c\infty}$  рассчитанные по формулам [10]

$$\tau_g = \frac{1}{(2q_0 - f_0)p_n} \quad (2)$$

$$g_\infty = \frac{1}{2} - \frac{f_0}{q_0} + \frac{1}{2} \left( 1 + 4 \frac{f_0}{q_0} \right)^{-1/2} \quad (3)$$

$$M_{c\infty} = \frac{M_n(s + \sqrt{s})}{1+s} \quad (4)$$

Поскольку ДФП может сам участвовать в процессах сшивания и разрыва макромолекул ПСФ, среднечисленную степень полимеризации  $p_n'$  исправляли, учитывая присутствие низкомолекулярной примеси по формуле

$$\frac{1}{p_n'} = \frac{1-x}{p_n} + \frac{x\omega}{m}, \quad (5)$$

где  $x$  — весовая доля примеси,  $m$  — ММ примеси,  $\omega$  — ММ элементарного звена полимера.

Из таблицы видно, что железо и ДФП относительно мало влияют на скорость разрывов полимерной цепи, но существенно ускоряют процессы сшивания. Продолжительный период индукции гелеобразования в присутствии ДФП в соответствии с формулой (2) можно объяснить тем, что примесь в большей степени снижает исходную степень полимеризации,

чем повышает разность скоростей образования сшивок и разрывов цепи.

Для изучения химических изменений, происходящих в ПСФ в результате процессов сшивки и разрыва полимерной цепи, использовали метод ИК-спектроскопии. Для более подробного изучения превращений отдельных функциональных групп параллельно снимали спектры аналогично приготовленных и термообработанных образцов ПЭС, взятых как модель ПСФ без алифатических фрагментов в цепи.

Заметные изменения удалось зарегистрировать только в ИК-спектрах окисленных ПСФ и ПЭС, причем только в нерастворимой фракции. В процессе окисления ПСФ падает интенсивность полос поглощения 620 ( $\text{SO}_2$ ), 1360 и 1380 ( $\text{CH}_3$ ), 1000 и 1400  $\text{cm}^{-1}$  (*n*-фенилен), а также появляются но-

**Влияние примесей на скорость образования сшивок и разрывов цепи  
при термоокислении ПСФ \***

Примесь	$\varphi_n$	$\frac{1}{q_0 p_n}$ , мин	$\frac{f_0}{q_0}$	$f_0 \cdot 10^3$ , мин $^{-1}$	$q_0 \cdot 10^3$ , мин $^{-1}$	$\tau_g$ , мин	$g_\infty$	$M_{\infty} \cdot 10^{-3}$
Fe <sup>3+</sup> ДФП	54,4	18	0,4	0,4	1,0	11	0,90	9,1
	54,4	7	0,2	0,5	2,6	4	0,96	5,3
	17,6	28	0,3	0,6	2,0	17	0,95	2,0

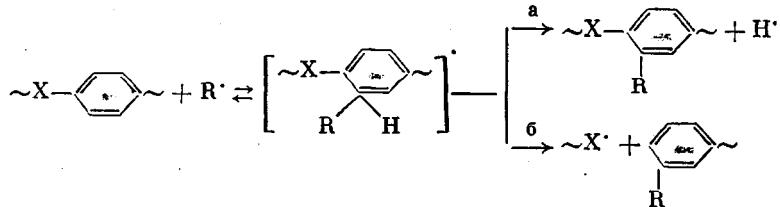
\* Значения  $1/q_0 p_n$  и  $f_0/q_0$  рассчитаны по методу наименьших квадратов.

вые полосы при 1720 (карбонильные группы) и 1660  $\text{cm}^{-1}$  (бензофенонные или хиноидные структуры). Изменения в спектрах гель-фракции окисленного ПЭС менее значительны, что связано с отсутствием в нем алифатических групп.

Влияние примесей железа и ДФП на расходование при окислении ПСФ групп  $\text{SO}_2$  и  $\text{CH}_3$  по снижению интенсивности полос поглощения 620 и 1360  $\text{cm}^{-1}$  обнаружить не удалось. Однако влияние примесей заметно проявляется в увеличении интенсивности полосы поглощения карбонильных групп ( $1720 \text{ cm}^{-1}$ ), образующихся при окислении  $\text{CH}_3$ -групп (рис. 4). Различная чувствительность метода ИК-спектроскопии к расходованию метильных и накоплению карбонильных групп, по-видимому, обусловлена значительно более высоким коэффициентом поглощения полосы  $1720 \text{ cm}^{-1}$  в сравнении с полосой  $1360 \text{ cm}^{-1}$  [8, 9].

В спектре окисленного ПЭС без примесей и с примесью железа поглощение карбонильных групп незначительно. Напротив, при окислении ПЭС с примесью ДФП в ИК-спектре наблюдается сильное поглощение в области карбонильных групп, причем интенсивность полосы во времени проходит через максимум (рис. 4, б). Это свидетельствует о присоединении ДФП к полимерным цепям, а также о превращении в процессе окисления карбонильных групп в структуры бензофенонного или хиноидного типа, так как падение интенсивности полосы  $1720 \text{ cm}^{-1}$  сопровождается ростом поглощения при  $1660 \text{ cm}^{-1}$ .

При термической и термоокислительной деструкции ПСФ, протекающей по свободнорадикальному механизму, сшивание и разрывы полимерных цепей в основном обусловлены взаимодействием свободных радикалов с ароматическими ядрами [3]



В соответствии с этой схемой образование сшивок или разрывов может определяться ММ радикала  $R^\cdot$ , причем сшивки могут возникать в резуль-

тате реакций, протекающих по направлениям а и б, если R<sup>•</sup> — макрорадикал. Примеси железа и ДФП, как показано выше, ускоряют окисление алифатических групп в цепи полимера с образованием макрорадикалов и таким образом способствуют структурированию. Химическую природу спшивок методом ИК-спектроскопии установить не удалось, так как их максимальное содержание в гель-фракции окисленного ПСФ не превышает 1 на 18 ароматических ядер (значения  $M_{\infty}$  в таблице).

Разрывы цепи со снижением ММ полимера возможны только в результате реакции, протекающей по направлению б с участием низкомолекулярных радикалов. Такие радикалы легко образуются при окислении и

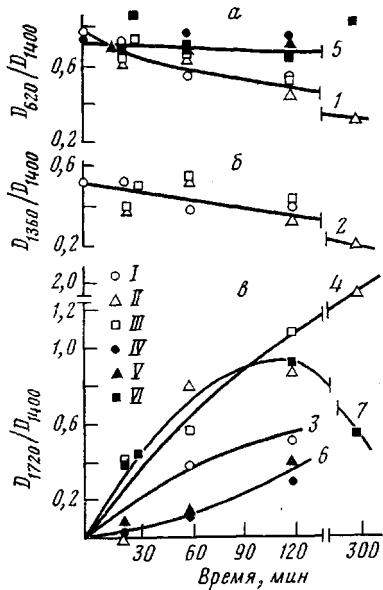


Рис. 4

Рис. 4. Изменение относительных интенсивностей полос поглощения 620 (а), 1360 (б) и 1720 см<sup>-1</sup> (в) и полосе 1400 см<sup>-1</sup> в ИК-спектрах гель-фракций ПСФ (1–4) и ПЭС (5–7) в зависимости от времени окисления при 360°. ПСФ и ПЭС без примесей (I, IV) и с примесями железа (II, V) и ДФП (III, VI)

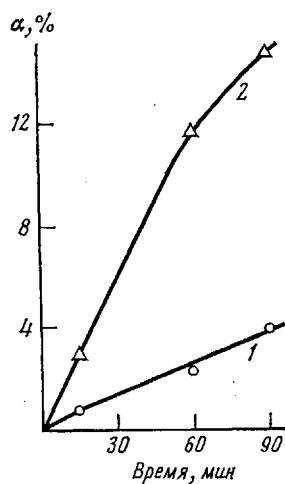


Рис. 5

Рис. 5. Расходование SO<sub>2</sub>-групп ПСФ при изотермическом прогревании (400°) в вакууме (1) и в присутствии кислорода (2);  $p_{O_2}=26,7$  кПа ( $\alpha$  — распавшиеся SO<sub>2</sub>-группы)

термическом распаде ДФП. Этим можно объяснить деструкцию ПСФ в присутствии ДФП в инертной среде и в приборе ИИРТ в начале процесса. Можно предположить, что аналогичные реакции протекают и в индукционный период гелеобразования при термоокислении ПСФ с примесью ДФП.

Разрывы цепи в первую очередь могут происходить по наименее прочной в структуре ПСФ связи Ar—SO<sub>2</sub> [13]. Заметное расходование при термоокислении SO<sub>2</sub>-групп ПСФ в отличие от их постоянного содержания в ПЭС (рис. 4, а), по-видимому, объясняется ростом скорости разрывов по связи Ar—SO<sub>2</sub> при участии в реакции по направлению б радикалов, образующихся в результате окисления CH<sub>3</sub>-групп. Это согласуется с данными по выделению SO<sub>2</sub> (количество которого определяли, как в работе [14]) в вакууме и в присутствии кислорода: распад SO<sub>2</sub>-групп ПСФ в последнем случае ускоряется (рис. 5).

Таким образом, закономерности структурных изменений ПСФ при термоокислении, как и при термодеструкции, обусловлены параллельно протекающими процессами спшивания и разрыва полимерной цепи. Примеси железа и ДФП ускоряют окисление алифатических групп в цепи полимера и поэтому способствуют образованию спшивок. ДФП, однако, может вызывать деструкцию или замедлять структурирование ПСФ, так как

сам взаимодействует с полимером в виде низкомолекулярных радикалов. Разрывы цепи ПСФ по связи Ar—SO<sub>2</sub> ускоряются продуктами окисления алифатических групп полимера.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ли Г., Стоффи Д., Невилл К. Новые линейные полимеры. М.: Химия, 1972, с. 85.
2. Davis A. Makromolek. Chem., 1969, B. 128, S. 242.
3. Данилина Л. И., Телешов Э. Н., Праведников А. Н. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 3, с. 581.
4. Левантовская И. И., Радецкая М. П., Наркон А. Л., Рейтбурд Л. И., Дралюк Г. В., Болотина Л. М., Коварская Б. М., Григорьянц И. К. Пласт. массы, 1980, № 9, с. 16.
5. Гурьянова В. В., Алкаева О. Ф., Меламед С. Е., Рейтбурд Л. И., Наркон А. Л., Аршава Б. М., Павлов А. В., Новиков Д. Д. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 2, с. 375.
6. Johnson R. N., Farnham A. G., Clendinning R. A., Hale W. F., Merriam C. N. J. Polymer Sci. A-1, 1967, v. 5, № 9, p. 2375.
7. Solomon O. F., Gotesman B. S. Makromolek. Chem., 1967, B. 104, S. 177.
8. Сильверстайн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: Мир, 1977. 590 с.
9. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 590 с.
10. Чарльзи А. Ядерные излучения и полимеры. М.: Изд-во иностр. лит., 1962, с. 169.
11. Журавлева И. В., Родз В. В. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 3, с. 569.
12. Гурьянова В. В., Анненкова Н. Г., Новогорцева Т. Н., Блюменфельд А. Б., Баранова В. А., Малюкова Ф. Ш., Шестернина Л. А., Коварская Б. М. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 1, с. 207.
13. Hale W. F., Farnham A. G., Johnson R. N., Clendinning R. A. J. Polymer Sci. A-1, 1967, v. 5, № 9, p. 2399.
14. Левантовская И. И., Дралюк Г. В., Мочалова О. А., Юркова И. А., Акутин М. С., Коварская Б. М. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 1, с. 8.

Научно-производственное  
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию  
9.III.1983

#### STUDY OF INFLUENCE OF IMPURITIES ON DEGRADATION AND STRUCTURIZATION OF POLYSULFONE

Narkon A. L., Levantovskaya I. I., Kotov Yu. I.,  
Konovalova B. Ye., Reitburd L. I., Bolotina L. M.,  
Blyumenfeld A. B.

#### Summary

The regularities of degradation and structurization of aromatic polysulfone at 360° without impurities and in the presence of iron and diphenylolpropane have been studied. Iron impurities promote oxidation of methyl groups and accelerate crosslinking, diphenylolpropane interacts with the polymer with the rupture of the chain.