

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A)XXVII

1985

№ 2

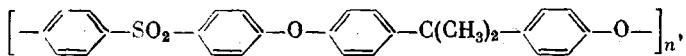
УДК 541.64:543.943

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИСУЛЬФОНА

Левантовская И. И., Наркон А. Л., Ершов О. В.,
Гурьянова В. В., Рейтбурд Л. И., Радецкая М. П.,
Болотина Л. М., Блюменфельд А. Б., Павлов А. В.,
Моторина М. А.

Стабильность полисульфона при высокотемпературном окислении, определенная по интенсивности пожелтения и по поглощению кислорода, понижается при высоких значениях ММ и с увеличением содержания концевых OH-групп. При окислении в полисульфоне протекают процессы структурирования и деструкции. Методом ГПХ показано, что в высокомолекулярных образцах преобладает деструкция, тогда как концевые OH-группы ускоряют разветвление макромолекул полимера. Пожелтение окисленного полисульфона связано с продуктами его структурных превращений; особенно интенсивно окрашены разветвленные структуры, образующиеся с участием концевых OH-групп.

Ароматический полисульфон (ПСФ), получаемый поликонденсацией динатриевой соли дифенилолпропана с 4,4'-дихлордифенилсульфоном [1] и имеющий структурную формулу



применяют как конструкционный термопласт, перерабатываемый в изделия методами экструзии и литья под давлением при температурах до 360° [2]. При этих температурах может протекать термоокисление ПСФ, сопровождающееся ухудшением оптических свойств полимера и процессами спшивания и разрывов его макромолекул [3]. Значительное потемнение ПСФ может препятствовать его использованию в качестве оптически прозрачного материала, а структурные превращения макромолекул могут осложнять переработку полимера в расплаве и ухудшать эксплуатационные свойства полученных изделий.

В работах [3–5] исследована кинетика высокотемпературного окисления ПСФ и установлены пределы термоокислительной стабильности этого полимера, обусловленные химическим строением его элементарного звена. Однако в зависимости от условий синтеза образцы ПСФ могут значительно различаться молекулярно-массовыми характеристиками и природой концевых групп. Влияние этих факторов на термоокисление ПСФ ранее практически не исследовали. Значительный интерес представляет также недостаточно исследованный вопрос о взаимосвязи различных показателей термоокислительной стабильности ПСФ: глубины окисления, интенсивности структурных превращений и степени ухудшения оптических свойств.

Таким образом, настоящая работа была поставлена в следующих целях: 1) изучить влияние исходного значения ММ и концевых OH-групп на термоокислительную стабильность ПСФ, определяемую количеством поглощенного кислорода и интенсивностью изменения оптических свойств; 2) исследовать влияние исходного значения ММ и концевых OH-групп на направление и глубину структурных превращений в окисленном ПСФ; 3) установить возможную взаимосвязь между накоплением продуктов спшивания и разрывов полимерных цепей и изменением оптических свойств окисленного ПСФ.

Характеристики исходных и окисленных фракций ПСФ

Концевые группы	Исходные фракции		Содержание OH-групп, вес. %		Содержание гель-фракции после окисления (300°, 10 мин), вес. %	Относительный вклад в изменение оптических свойств продуктов структурных превращений, %		
	D_{425} , дЛ/Г	$M_w \cdot 10^{-3}$	исходные фракции	окисленные (300°, 10 мин)		X (разветвленные)	Y (деструктированные)	Z (низкомолекулярные)
OH	0,79	95,8	0,051	0,050	—	1,0	11,0	—
	0,62	65,0	0,056	0,047	62,4	4,8	3,2	—
	0,53	51,6	—	—	56,0	—	—	—
	0,49	41,5	0,065	0,059	—	14,1	0,6	—
	0,44	40,3	—	—	55,2	15,3	1,9	—
	0,38	26,3	0,089	0,080	55,5	18,9	0,4	—
	0,27	17,0	0,135	0,120	53,7	19,3	0,2	—
OCH_3	0,72	70,0	0,010	—	52,8	4,5	1,5	2,2
	0,62	52,0	0,009	—	46,2	3,1	2,7	2,0
	0,48	36,0	0,009	—	30,4	7,2	1,7	1,8
	0,39	25,0	—	—	35,5	6,4	7,0	—
	0,28	20,0	0,012	—	11,5	3,2	3,2	1,2
	0,19	9,0	0,015	—	1,1	1,5	0,8	—

В работе исследовали ПСФ, содержащий концевые OH-(ПСФ-OH) и OCH_3 -группы (ПСФ- OCH_3). Фракции ПСФ различной ММ получали дробным осаждением в системе хлорбензол – изопропанол. ММР фракций, определенные методом ГПХ [6], и содержание в них концевых OH-групп, по данным фотоколориметрии [7], представлены в таблице.

В работе [5] показано, что с изменением температуры и продолжительности окисления изменяются лишь абсолютные значения показателей термоокислительной стабильности ПСФ, но сравнительная стабильность различных образцов полимера остается постоянной. Поэтому в настоящей работе при сравнении термоокислительной стабильности фракций ПСФ ограничивались данными исследования одного образца.

Образцы фракций ПСФ окисляли на воздухе при 300 или 360° в течение 10 мин в виде пленок толщиной 50 мкм, полученных поливом из растворов полимера в хлороформе на стеклянную подложку. Сохранившие растворимость образцы (300°) исследовали методами электронной спектроскопии и ГПХ. Спектры поглощения снимали на спектрофотометре «Specord UV-VIS» для растворов в хлороформе при концентрации 5г/100 мл и толщине слоя 1 см (видимая область); 0,017 г/100 мл и 0,1 см (УФ-область). Изменение оптических свойств окисленных образцов (степень их пожелтения) оценивали по оптической плотности при $\lambda=425$ нм. ГПХ-исследования проводили на приборе «Knaue». Для определения изменений ММР фракций в процессе окисления проводили корректировку времени выхода полимера по внутреннему стандарту (толуолу, выхаживающему на 25 мин), а площади хроматограмм исходных и окисленных фракций нормировали. Для образцов, частично потерявших растворимость (окисленных при 360°), измеряли содержание нерастворимой в хлороформе гель-фракции.

Поглощение кислорода фракциями ПСФ измеряли на статической установке [8] при навеске полимера 0,01 г, начальном давлении кислорода 40 кПа, температуре 360° и продолжительности окисления 90 мин. Для получения образцов с равной поверхностью окисления из фракций предварительно готовили пленки поливом из раствора в метиленхлориде непосредственно на дно реакционного сосуда (толщина пленок 50 мкм).

Зависимость оптической плотности D_{425} и количества поглощенного кислорода Q от ММ фракций ПСФ-OH и ПСФ- OCH_3 (рис. 1) позволяет ответить на первый из поставленных в работе вопросов. Во-первых, следует отметить симбатность хода кривых зависимостей D_{425} и Q , что указывает на прямую зависимость между глубиной окислительных процессов и интенсивностью изменения оптических свойств ПСФ. Во-вторых, термоокислительная стабильность ПСФ существенно понижается в присутствии концевых OH-групп, что явно следует из рассмотрения левых ветвей кривых 1 и 2. Действительно, в области $M < 7 \cdot 10^4$ для фракций ПСФ-OH наблюдается обратно пропорциональная зависимость D_{425} и Q от M , в то время как термостабильность ПСФ- OCH_3 практически постоянна.

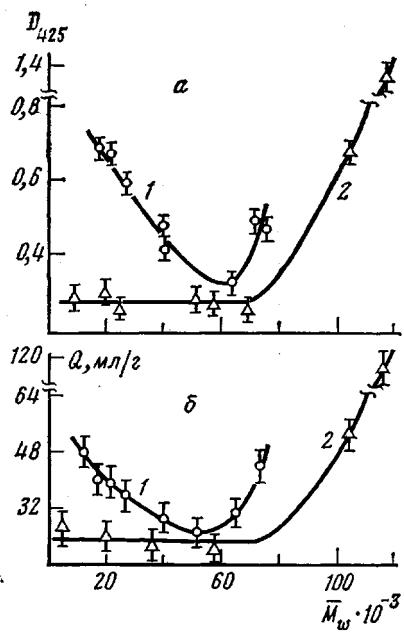


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость оптической плотности D_{425} (а) и количества поглощенного кислорода Q (б) у окисленных фракций ПСФ-ОН (1) и ПСФ-ОСН₃ (2) от их исходной ММ

Рис. 2. Электронные спектры поглощения исходных (1) и окисленных (2–4) фракций ПСФ-ОН с $M_w=95,5 \cdot 10^3$ (1, 2), $65 \cdot 10^3$ (1, 3) и $17 \cdot 10^3$ (1, 4)

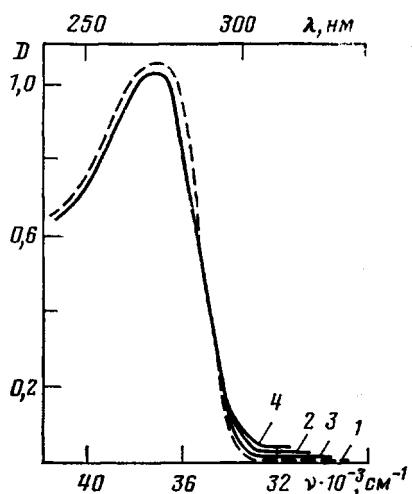


Рис. 2

Третьим (наиболее интересным) выводом из рис. 1 является зависимость термостабильности полимера от ММ. На примере фракций ПСФ-ОСН₃, не содержащих активных концевых OH-групп, видно, что термоокислительная стабильность ПСФ скачкообразно и резко падает выше критического значения $M \approx 7 \cdot 10^4$. Приблизительно этому же значению M соответствует максимум термостабильности фракций ПСФ-ОН.

Существование критической массы в полимер-гомологическом ряду имеет общее значение и проявляется для широкого комплекса физико-химических свойств (вязкость, плотность и т. д.), хотя ее конкретная величина зависит от измеряемого показателя. В общем случае существование критической ММ обусловлено образованием флуктуационной сетки зацеплений при достаточной длине макромолекул.

Обнаруженный эффект резкого падения термостабильности ПСФ выше критического значения $M=7 \cdot 10^4$ можно связать с «разрыхленностью» структуры высокомолекулярных образцов полимера, так как образование флуктуационной сетки зацеплений макромолекул должно сильно понижать скорость тепловой релаксации. Это может приводить к значительным нарушениям ближнего порядка во взаимном расположении полимерных цепей, тогда как окисление полимеров в таких неупорядоченных микрообластях существенно ускоряется [9]. Последнее наряду с твердофазным окислением справедливо и при окислении полимеров в расплаве [10].

В работе [3] качественно было показано, что при термоокислении ПСФ протекают параллельные процессы разрывов и спшивания полимерных цепей, причем скорость образования спшивок всегда выше, что в конечном счете приводит к появлению нерастворимой гель-фракции. Применение метода ГПХ позволяет исследовать закономерности структурных превращений ПСФ количественно. Предварительно было показано, что коэффициент поглощения ПСФ при $\lambda=254$ нм (независимо от концевых групп и ММ) при окислении практически не изменяется (рис. 2). Поэтому применение при ГПХ-исследованиях УФ-детектора с $\lambda=254$ нм позволяет

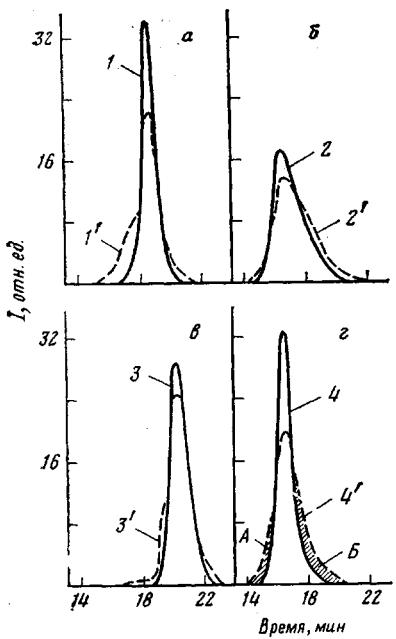


Рис. 3

Рис. 3. Нормированные гель-хроматограммы исходных (1-4) и окисленных (1'-4') фракций ПСФ-ОН с $M_w = 17 \cdot 10^3$ (а) и $95,8 \cdot 10^3$ (б) и ПСФ-ОСН₃ с $M_w = 4,8 \cdot 10^3$ (в) и $105 \cdot 10^3$ (г)

Рис. 4. Накопление при окислении продуктов разветвления (а) и деструкции (б) во фракциях ПСФ-ОН (1) и ПСФ-ОСН₃ (2) в зависимости от исходной ММ

по изменению формы хроматограмм количественно оценивать накопление продуктов разветвления и разрывов полимерных цепей при окислении ПСФ.

Нормированные хроматограммы исходных и окисленных фракций ПСФ представлены на рис. 3. Форма хроматограмм окисленных фракций меняется таким образом, что в области высоких и низких ММ наблюдается приращение площадей (это хорошо видно по заштрихованным областям А и Б на рис. 3, г). Экстраполяция калибровочной кривой ГПХ время выхода — M в область образующихся при окислении ПСФ высокомолекулярных продуктов дает значения $M \sim (2-6) \cdot 10^6$. Такие значения M можно объяснить только образованием разветвленных продуктов, тем более что в конечном счете при термоокислении ПСФ образуется нерастворимая гель-фракция. Аналогичные хроматограммы ранее наблюдали для разветвленных полиэфирсульфонов [11]. Изменения в области низких ММ связаны с образованием продуктов деструкции полимерной цепи.

Относительное изменение площадей хроматограмм в областях высоких и низких ММ окисленных фракций по сравнению с исходными могут служить количественной характеристикой относительной глубины процессов образования разветвленных структур (площадь А) и деструкции (площадь Б). Зависимость величин площадей А и Б от ММ фракций представлены на рис. 4.

Из рис. 4, а видно, что накопление продуктов разветвления в окисленных фракциях ПСФ-ОСН₃ от исходной ММ не зависит, тогда как у ПСФ-ОН количество разветвленных структур существенно увеличивается с уменьшением ММ, т. е. с ростом концентрации OH-групп. Следовательно, в данном случае именно концевые OH-группы ответственны за разветвление макромолекул полимера при окислении. Этот вывод подтверждается также данными о содержании во фракциях, окисленных при 360°, нерастворимой гель-составляющей (таблица). Легко заметить, что количество спиртого продукта в окисленных фракциях ПСФ-ОН (в отли-

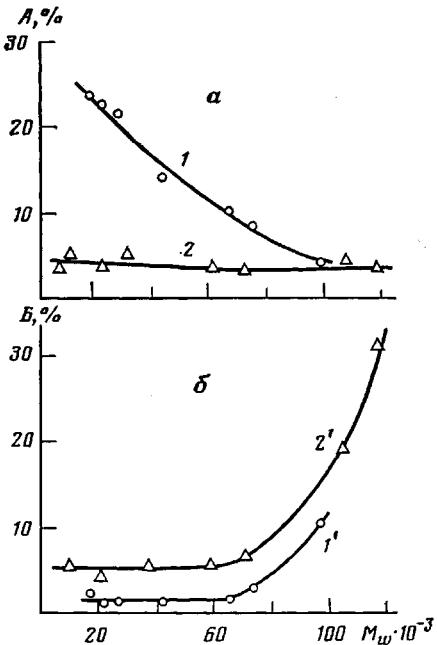
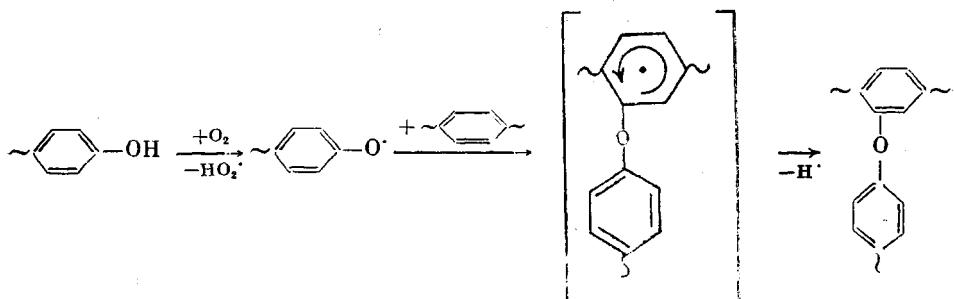


Рис. 4

чие от ПСФ-ОСН₃) от ММ практически не зависит, поскольку в первом случае уменьшение длины полимерных цепей, по-видимому, компенсируется увеличением концентрации вызывающих спивки концевых OH-групп.

По аналогии с известным механизмом окислительной дегидрополиконденсации фенолов с образованием полифениленоксидов [12] можно предложить следующую простейшую схему образования спивок с участием концевых OH-групп:



Зависимость накопления продуктов деструкции от ММ фракций (рис. 4, б) вновь свидетельствует о существовании критического значения ММ. Хотя при любых ММ количество продуктов деструкции ПСФ-ОСН₃ существенно больше, чем ПСФ-ОН, интенсивность разрывов макромолекул в обоих случаях не зависит от ММ вплоть до $7 \cdot 10^4$, а затем одинаково резко возрастает. Очевидно, существование межмолекулярных зацеплений в высокомолекулярных образцах способствует деструкции, препятствуя из-за увеличения времен релаксации протеканию рекомбинации радикалов при случайных разрывах полимерной цепи. Меньшее содержание продуктов деструкции во фракциях ПСФ-ОН связано с преобладанием в них при окислении процессов разветвления с участием концевых OH-групп.

Приведенные выше данные позволяют качественно ответить на последний из поставленных в работе вопросов: о взаимосвязи глубины окисления, структурных превращений и изменения оптических свойств. При обсуждении рис. 1 отмечалось, что глубина окисления полимера прямо связана с ухудшением оптических свойств. Из сопоставления рис. 1 и рис. 4 можно сделать вывод, что в наименее термостабильных образцах ПСФ одновременно протекают наиболее интенсивные структурные превращения. Метод ГПХ позволяет более подробно и количественно исследовать раздельный вклад продуктов разветвления и деструкции в общее ухудшение оптических свойств окисленного ПСФ.

Ухудшение оптических свойств ПСФ связано с ростом поглощения в ближней УФ- и видимой области спектра (начиная с $\lambda > 300$ нм). Электронные спектры поглощения окисленных образцов ПСФ (рис. 2) не имеют тонкой структуры и представляют собой кривые, монотонно спадающие в длинноволновую область. При таком характере спектров ухудшение оптических свойств исследуемых фракций ПСФ можно сравнивать по интенсивности поглощения при любой $\lambda > 300$ нм.

При исследовании раздельного вклада продуктов структурных превращений в изменение оптических свойств окисленных фракций ПСФ применяли двухдетекторную систему регистрации гель-хроматограмм, состоящую из последовательно включенных дифференциального рефрактометра и УФ-детектора ($\lambda = 330$ нм). Полученные таким образом нормированные хроматограммы окисленных фракций ПСФ-ОН и ПСФ-ОСН₃ с различной исходной ММ представлены на рис. 5.

Видно, что хотя ухудшение оптических свойств наблюдается во всем диапазоне ММ каждого из окисленных образцов, в областях хроматограмм, отвечающих разветвленным и деструктированным продуктам, относительная интенсивность изменения окраски выше, чем в области пика..

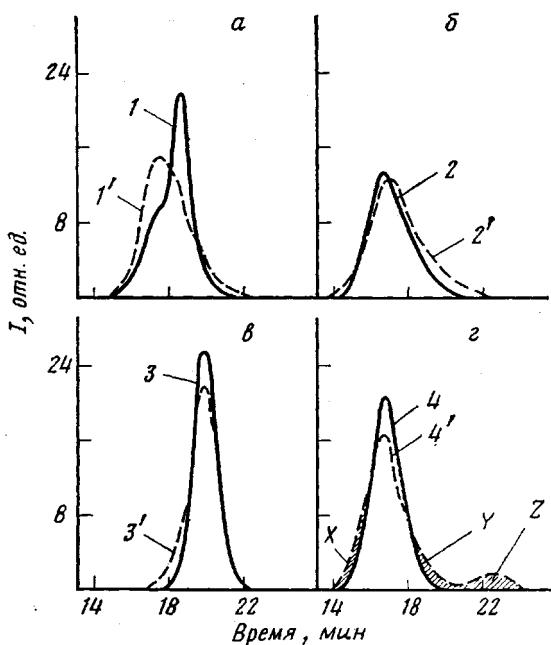


Рис. 5. Нормированные гель-хроматограммы окисленных фракций, полученные при использовании дифференциального рефрактометра (1–4) и УФ-детектора с $\lambda=330$ нм ($1'-4'$), для образцов ПСФ-ОН с $M_w=17 \cdot 10^3$ (а) и $95,8 \cdot 10^3$ (б) и ПСФ-ОСН₃ с $M_w=4,8 \cdot 10^3$ (а) и $105 \cdot 10^3$ (б)

Кроме того, при окислении ПСФ-ОСН₃, некоторый вклад в изменение окраски вносят низкомолекулярные ($M < 1000$) продукты деструкции (заштрихованная область Z на рис. 5, г), отсутствующие у ПСФ-ОН.

За количественную характеристику ухудшения оптических свойств окисленных фракций ПСФ за счет продуктов разветвления и деструкции приняты приращения хроматограмм, снятых с помощью УФ-детектора, в сравнении с теми же хроматограммами, детектированными рефрактометром (например, заштрихованные участки X , Y , Z на рис. 5, г). Сопоставление значений X , Y , Z (таблица) показывает, что для ПСФ-ОСН₃ вклад в общее изменение окраски продуктов структурных превращений примерно равносечен и в сумме относительно невелик, тогда как в случае ПСФ-ОН определяющую роль играют разветвленные структуры, образующиеся с участием концевых OH-групп. По-видимому, в узлах спивки, образующихся с участием концевых OH-групп, значительно увеличивается длина блоков эффективного сопряжения, что должно приводить к существенному сдвигу поглощения в длинноволновую область спектра, т. е. к ухудшению оптических свойств полимера.

ЛИТЕРАТУРА

- 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.
- Ли Г., Стоффи Д., Невилл К. Новые линейные полимеры. М.: Химия, 1972, с. 85.
- Дашевская С. С., Акугин М. С., Шляпников Ю. А., Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 5, с. 353.
- Дашевская С. С., Акугин М. С., Шляпников Ю. А. В кн.: Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1973, вып. 74, с. 157.
- Левантовская И. И., Радецкая М. П., Наркон А. Л., Рейтбурд Л. И., Дралюк Г. В., Болотина А. М., Коварская Б. М., Григорьянц И. К. Пласт. массы, 1979, № 9, с. 16.
- Гурьянова В. В., Алкаева О. Ф., Меламед С. Е., Рейтбурд Л. И., Наркон А. Л., Аршава Б. М., Павлова А. В., Новиков Д. Д. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 2, с. 375.
- Моторина М. А., Метелкина М. А. В кн.: Инструктивно-методические материалы по анализу мономерных и полимерных соединений (анализ продуктов производства поликарбоната). Черкассы: НИИТЭИ, 1976, с. 15.

8. Методы испытания, контроля и исследования машиностроительных материалов/Под общ. ред. Туманова А. Т. М.: Машиностроение, 1973, т. 3, с. 242.
9. Шляпников Ю. А. Кинетика и катализ, 1978, т. 19, № 2, с. 503.
10. Shlyapnikov Yu. A., Bogaevskaya T. A., Torsueva E. S., Tuyleneva N. K. Europ. Polymer J., 1982, v. 18, № 1, p. 9.
11. Attwood T. E., King T., McKenzie I. D., Rose J. B. Polymer, 1977, v. 18, № 4, p. 365.
12. Копылов В. В. Успехи химии, 1970, т. 39, № 3, с. 471.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
6.VII.1983:

STUDY OF SOME REGULARITIES OF HIGH-TEMPERATURE OXIDATION OF POLYSULFONE

*Levantovskaya I. I., Narkon A. L., Yershov O. V.,
Gur'yanova V. V., Reitburd L. I., Radetskaya M. P.,
Bolotina L. M., Blyumenfeld A. B., Pavlov A. V., Motorina M. A.*

S u m m a r y

Stability of polysulfone during high-temperature oxidation determined from intensity of yellowing and absorption of oxygen is decreased for high values of MM and with increasing of content of end OH groups. Oxidation of polysulfone is accompanied by crosslinking and degradation. The predomination of degradation in high-molecular samples has been shown by GPC method, while the end OH groups accelerate branching of macromolecules. Yellowing of oxidated polysulfone is related with the formation of products of its structural transformations – branched structures formed with participation of end OH groups have the most intensive colour.