

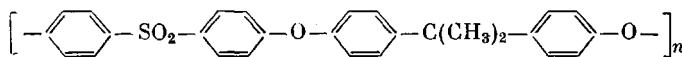
УДК 541(64+24)

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НА ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ ПОЛИСУЛЬФОНА

Наркон А. Л., Левантовская И. И., Гурьянова В. В.,
 Рейтбурд Л. И., Ершов О. В., Дралюк Г. В., Моторина М. А.,
 Метелкина Е. И., Болотина Л. М., Блюменфельд А. Б.,
 Павлов А. В.

Показано, что термостабильность ароматического полисульфона, определенная по изменению оптических свойств и по поглощению кислорода, в значительной степени зависит от характера ММР. Высокомолекулярные фракции полисульфона нестабильны в индивидуальном состоянии, однако их термостабильность синергически повышается в присутствии низкомолекулярных фракций. Влияние ММР на термостабильность полисульфона также обусловлено изменением содержания концевых гидроксильных групп.

Ароматический полисульфон (ПСФ) со структурой элементарного звена



широко применяется как конструкционный термопласт, перерабатываемый в изделия методами формования из расплава при температурах 300–360° [1]. Столь жесткий режим переработки предъявляет высокие требования к термостабильности ПСФ. В предыдущих работах нами было показано, что термостабильность ПСФ (и в первую очередь стабильность его оптических свойств) может значительно снижаться в присутствии низкомолекулярных примесей [2], при наличии концевых гидроксильных групп (ОН-групп), а также для ПСФ с ММ > 7·10⁴ [3].

Однако предыдущие исследования [3] были проведены с использованием узких фракций полимера, тогда как на практике ПСФ имеет показатель полидисперсности $\bar{M}_w/\bar{M}_n=2,5-3$ [4], а с учетом содержания низкомолекулярных примесей – до четырех. Трудно ожидать, что свойства смеси фракций с различной ММ будут равны простой сумме свойств этих фракций в индивидуальном состоянии.

Поэтому в настоящей работе поставлена цель – исследовать основные закономерности влияния ММР на термостабильность нефракционированного ПСФ.

Характеристики образцов ПСФ-ОН

Образец, №	φ *, %	[η], дл/г	ПТР, г/10 мин	сОН, вес. %	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	\bar{M}_w/\bar{M}_n
1	0	0,44	5,34	0,126	8,8	33,5	3,8
2	1,1	0,44	5,27	0,114	9,6	33,5	3,5
3	2,3	0,44	4,96	0,105	10,5	34,7	3,3
4	3,1	0,45	4,30	0,098	12,1	35,0	2,9
5	7,9	0,46	3,84	0,087	12,8	36,0	2,8
6	15,3	0,49	2,34	0,075	19,3	38,5	2,0
7	23,7	0,55	1,52	0,066	29,3	44,0	1,5

* Количество низкомолекулярных фракций, удаленных из исходного образца.

В работе использовали ПСФ, полученный по методике, описанной в работе [5] и содержащий концевые гидроксильные (ПСФ-ОН) или метоксильные группы (ПСФ-ОСН₃). Образцы ПСФ-ОН и ПСФ-ОСН₃ с различным содержанием низкомолекулярных фракций готовили осаждением полимера из 3%-ного раствора в хлорбензоле разными количествами изопропанола. Осажденный полимер отделяли от маточника, растворяли в хлорбензоле, высаждали в *n*-гептан, отфильтровывали и сушили сначала на воздухе, а затем в вакууме при 120° в течение 10 ч. Характеристики полученных образцов ПСФ-ОН представлены в таблице (аналогичным образом были охарактеризованы образцы ПСФ-ОСН₃).

Образцы ПСФ-ОН с различным содержанием низкомолекулярной фракции ПСФ-ОСН₃ готовили, смешивая 10%-ные растворы этих полимеров в требуемых количествах с последующими высаждением в *n*-гептан и сушкой. Используемая низкомолекулярная фракция ПСФ-ОСН₃ была выделена из маточника после пересаждения исходного ПСФ-ОСН₃ и имела $[\eta]=0,17$ дЛ/г.

Термостабильность ПСФ оценивали как по изменению оптических свойств полимера после прогревания в приборе ИИРТ, так и по количеству поглощенного кислорода. Оптическую плотность ПСФ измеряли на спектрофотометре Specord UV-VIS при концентрации 5 г полимера на 100 мл хлороформа, длине волн $\lambda=425$ нм и толщине слоя 1 см. Кинетику поглощения кислорода полимером измеряли манометрическим методом на статической установке с поглощением летучих продуктов окисления щелочью [6]. Образцы ПСФ при этом использовали в виде пленок толщиной 50 мкм, нанесенных непосредственно на дно реакционных сосудов польивом из раствора в метиленхлориде.

Характеристическую вязкость ПСФ определяли в хлороформе при 25° [7]. Кривые ММР и значения \bar{M}_w и \bar{M}_n получали методом ГПХ по методике, описанной в работе [4]. Показатель текучести расплава (ПТР) измеряли на приборе ИИРТ при 300°, нагрузке 2,85 кГ, диаметре и длине капилляра 2 и 8 мм соответственно.

Дифференциальные кривые ММР образцов ПСФ-ОН представлены на рис. 1 (аналогичный вид имеют кривые ММР образцов ПСФ-ОСН₃); максимум на кривых при ММ $\sim 1 \cdot 10^3$ объясняется присутствием в полимере $\sim 1\%$ циклического димера [8]. Площадь под кривой исходного образца принята за единицу, а площади под кривыми остальных образцов уменьшены на долю удаленной низкомолекулярной фракции. Такой прием позволяет наглядно показать относительное содержание в исследуемых образцах полимера фракций с различными ММ.

Зависимости изменения оптических свойств и поглощения кислорода для образцов ПСФ-ОН и ПСФ-ОСН₃, представленные на рис. 2, на первый взгляд, повторяют данные работы [3] и могут быть легко предсказаны: термостабильность ПСФ-ОН первоначально возрастает при удалении обогащенных ОН-группами низкомолекулярных фракций (левые ветви кривых 1), а затем вновь уменьшается вследствие возрастания относительного содержания нестабильных высокомолекулярных фракций (правые ветви кривых 1 и 2). Однако более подробный анализ рис. 2 позволяет выявить некоторые новые закономерности.

Допустим, что влияние на термостабильность ПСФ высокомолекулярных фракций определяется только их относительным содержанием в образце полимера. По своему фракционному составу образец в точке А на рис. 2, *a* на 86,1% состоит из вещества образца в точке В и, кроме того, содержит 13,9% низкомолекулярных фракций. При одинаковой термостабильности вещества образца В в индивидуальном состоянии и в смеси с низкомолекулярными фракциями его вклад в оптическую плотность D_A составит $0,861 \cdot D_B = 0,19$. Однако экспериментальное значение $D_A = 0,1 < 0,19$, т. е. термостабильность высокомолекулярных фракций в образце А значительно выше, чем в образце В, что можно объяснить только положительным влиянием присутствующих в образце А 13,9% низкомолекулярных фракций. Более сильное положительное влияние фракций с низкими ММ на термостабильность высокомолекулярных фракций проявляется при оценке стабильности ПСФ по количеству поглощенного кислорода.

Изменение термостабильности высокомолекулярных фракций ПСФ в зависимости от относительного содержания низкомолекулярных фракций дополнительно исследовали методом модельного эксперимента на искусственно приготовленных смесях (рис. 3). В нестабильный образец с наиболее высоким содержанием высокомолекулярных фракций вводили термостабильную в индивидуальном состоянии низкомолекулярную фракцию ПСФ-ОСН₃. Оказалось, что оптическая плотность термообработанных смешанных образцов снижается значительно быстрее (кривая 2), чем следо-

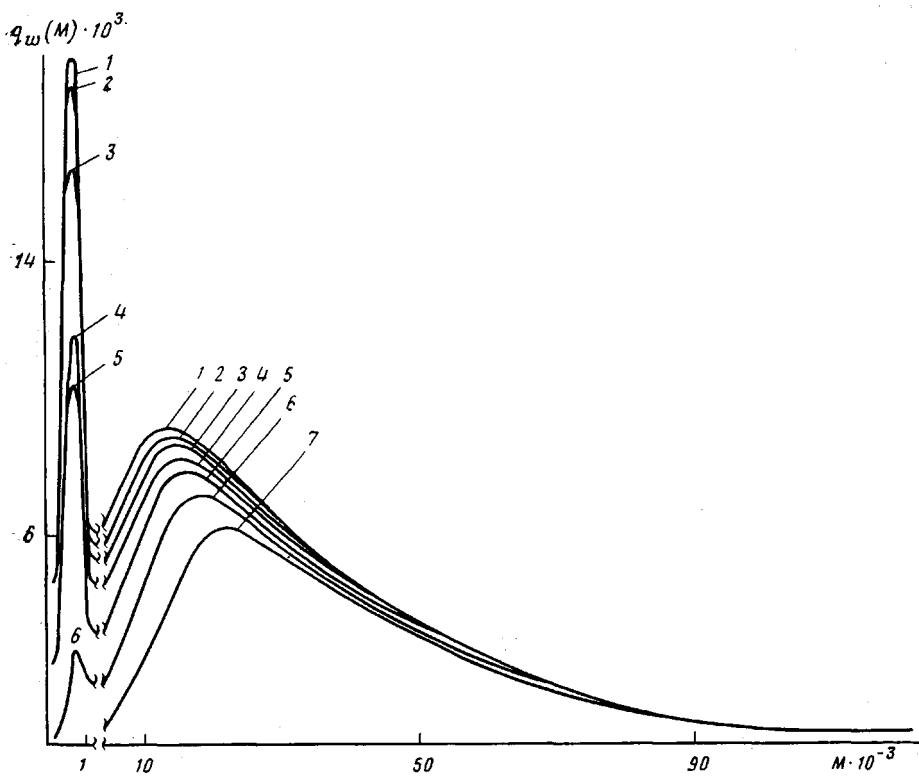


Рис. 1. Дифференциальновесовые ММР ПСФ-ОН. Цифры у кривых соответствуют номерам образцов в таблице

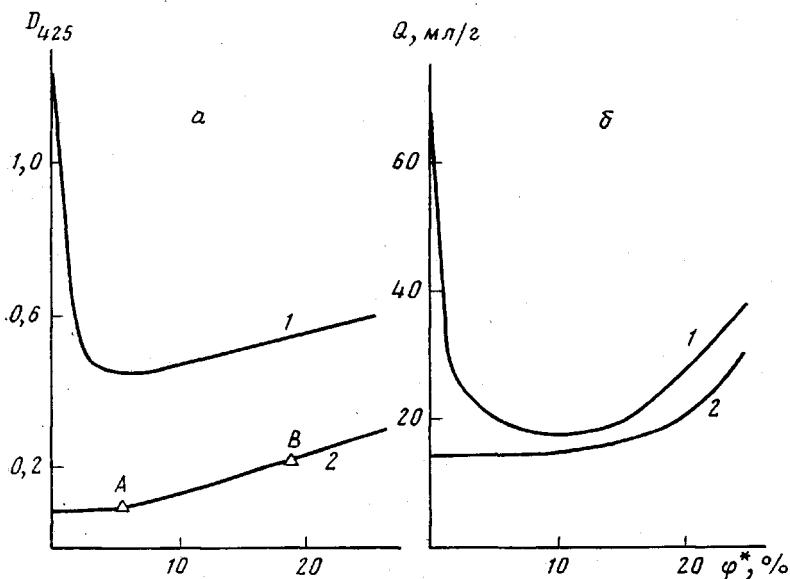


Рис. 2. Изменение оптической плотности D_{425} (а) и поглощения кислорода Q (б) образцами ПСФ-ОН (1) и ПСФ-ОСН₃ (2) в зависимости от количества удаленной низкомолекулярной фракции φ^* . Оптическую плотность измеряли после прогревания образцов в приборе ИИРТ при 360° в течение 60 мин; поглощение кислорода изменили при продолжительности прогревания 120 мин, 360° и начальном давлении кислорода 40 кПа

вало бы ожидать при простом суммировании оптических плотностей составных компонентов смеси (кривая 1).

Если снижение термостабильности полимеров при достаточно высоких значениях ММ, отмеченное нами [3], ранее обнаружено и другими авторами [9, 10], то синергическое возрастание термостабильности макромо-

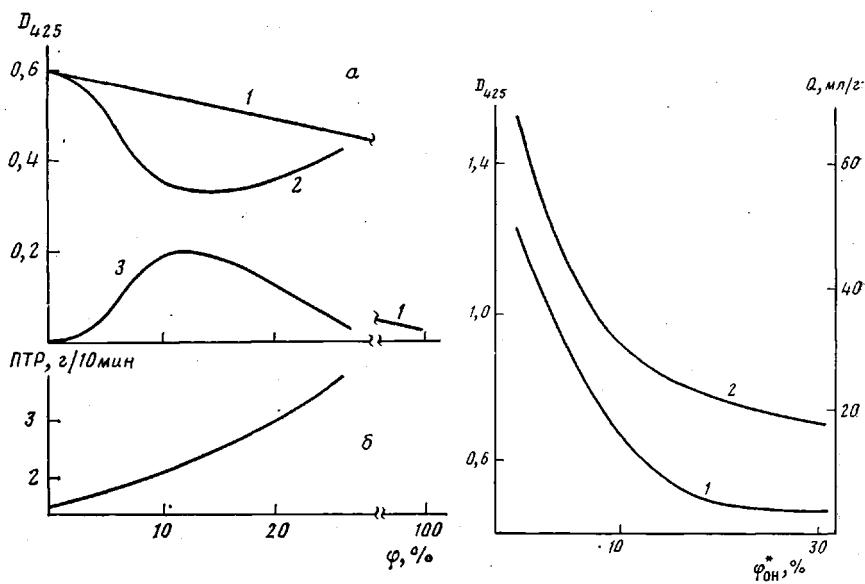


Рис. 3

Рис. 4

Рис. 3. Зависимости оптической плотности D_{425} (а) и ПТР (б) образца 7 ПСФ-ОН в зависимости от количества введенной низкомолекулярной фракции ПСФ-ОСН₃ ф. 1 – расчет, 2 – эксперимент, 3 – разность между расчетными и экспериментальными данными

Рис. 4. Оптическая плотность D_{425} (1) и количество поглощенного кислорода Q (2) ПСФ-ОН в зависимости от количества удаленных ОН-групп фон

лекул полимера в присутствии более коротких продуктов в литературе не описано. Имеющиеся экспериментальные данные не позволяют установить связь термостабильности ПСФ ни с абсолютными значениями ММ, ни с показателем полидисперсности \bar{M}_w/\bar{M}_n . Можно лишь предположить, как это сделано в работах [11, 12], что термостабильность полимеров даже в расплаве определяется степенью упорядоченности во взаимном расположении макромолекул. Низкомолекулярные фракции вследствие своего пластифицирующего действия способны облегчать переход данных малоподвижных полимерных цепей в более упорядоченные структуры. Однако влияние ММР на термостабильность не сводится только к пластифицирующему действию низкомолекулярных фракций, т. е. не определяется лишь величиной вязкости расплава полимера: ПТР образцов ПСФ на рис. 3 монотонно возрастает с увеличением содержания низкомолекулярных фракций, тогда как величина синергического эффекта повышения термостабильности проходит через максимум (кривая 3). По-видимому, плотность упаковки макромолекул ПСФ также определяется более или менее оптимальным набором в каждом конкретном образце полимерных цепей различной длины.

Уровень термостабильности образцов ПСФ-ОН всегда ниже, чем у соответствующих им по количеству удаленной низкомолекулярной части образцов ПСФ-ОСН₃ (рис. 2). Более подробно рассмотреть закономерности влияния концевых гидроксильных групп позволяет рис. 4, на котором представлена зависимость термостабильности ПСФ-ОН (образцы 1–5) непосредственно от количества удаленных ОН-групп. Из рисунка видно, что с ростом количества удаленных низкомолекулярных фракций снижение содержания ОН-групп на одинаковую долю все меньше сказывается на повышении термостабильности полимера. Учитывая, что при переосаждении первоначально преимущественно удаляются наиболее короткие макромолекулы (рис. 1), можно предположить что гидроксильные группы во фракциях с различной ММ по-разному влияют на термостабильность ПСФ: ОН-группы низкомолекулярных фракций более активно инициируют термодеструкцию полимера, чем концевые группы высокополимера. В под-

тверждение сделанного вывода можно отметить, что фенольные OH-группы обычно инициируют термодеструкцию полимеров через стадию образования феноксильных радикалов [13], а реакционная способность макрорадикалов в среде вязкого полимерного расплава определяется их подвижностью, сильно зависящей от ММ [14].

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о значительном влиянии ММР на термостабильность ПСФ и особенно на его оптические свойства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ли Г., Стоффи Д., Невилл К. Новые линейные полимеры. М.: Химия, 1972, с. 85.
2. Наркон А. Л., Левантовская И. И., Силинг М. И., Рейтбурд Л. И., Луцик В. В. Пласт. массы, 1983, № 11, с. 20.
3. 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. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 2, с. 362.
4. 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.
5. 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.
6. Методы испытания, контроля и исследования машиностроительных материалов/Под ред. Туманова А. Т. М.: Машиностроение, 1973, т. 3, с. 242.
7. Solomon O. F., Gotesman B. S. Makromolek. Chemie, 1967, v. 104, p. 177.
8. Наркон А. Л., Морозова Т. П., Рейтбурд Л. И., Лукашенко И. М., Болотина Л. М., Коган М. С., Хмельницкий Р. А. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 3, с. 616.
9. Игнатюк В. П., Гацура В. М. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 5, с. 350.
10. Серенкова И. А., Казанцева Е. А., Лиогонький Б. И., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 8, с. 600.
11. Шляпников Ю. А. Кинетика и катализ, 1978, т. 19, № 2, с. 503.
12. Латышкаева И. Г., Белов Г. П., Богаевская Т. А., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 5, с. 375.
13. Горелов Е. П., Наумова Л. Н., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 8, с. 1905.
14. Коварская Б. М., Блюменфельд А. Б., Левантовская И. И. Термическая стабильность гетероцепных полимеров. М.: Химия, 1977, с. 196.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
22.VI.1984

INFLUENCE OF MOLECULAR MASS DISTRIBUTION ON THERMOSTABILITY OF POLYSULFONE

Narkon A. L., Levantovskaya I. I., Gur'yanova V. V.,
Reitburd L. I., Yershov O. V., Dralyuk G. V., Motorina M. A.,
Metelkina Ye. I., Bolotina L. M., Blyumenfel'd A. B.,
Pavlov A. V.

Summary

Thermostability of aromatic polysulfone determined from the change of optical properties and oxygen absorption is shown to depend essentially on the character of MMD. High-molecular fractions of polysulfone are unstable in the individual state, but their thermostability is increased in the presence of low-molecular fractions. Influence of MMD on thermal stability of polysulfone is also related with the change of content of end hydroxyl groups.