

УДК 541.64:532.135

## РЕОЛОГИЯ ПОЛИСУЛЬФОНА И ЕГО РАСТВОРОВ

© 2019 г. Г. К. Шамбилова<sup>а</sup>, Е. А. Павлючкова<sup>б</sup>, В. А. Говоров<sup>б</sup>,  
И. В. Гуменный<sup>б,\*</sup>, А. А. Талтенов<sup>а</sup>, А. Я. Малкин<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Атырауский государственный университет им. Х. Досмухамедова Республики Казахстан  
Атырау, Казахстан

<sup>б</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук  
119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия

\* e-mail: ig1515@mail.ru

Поступила в редакцию 07.09.2018 г.

После доработки 23.10.2018 г.

Принята к публикации 06.11.2018 г.

Представлены данные систематического исследования структуры и молекулярных характеристик промышленного образца полифениленсульфона, а также результаты измерений реологических свойств его расплава при высоких температурах и растворов в N-метилпирролидоне в широкой области составов при комнатной температуре. По своей физической природе полимер является типичным аморфным веществом. Вязкость растворов в диапазоне концентраций до 60% не зависит от скорости сдвига. Концентрационная зависимость вязкости во всем диапазоне составов описывается степенным законом, характерным для области концентрированных растворов. Также растворы обладают вязкоупругими свойствами (модель Максвелла), а при концентрации полимера порядка 20% наблюдается точка бимодали. Данные ротационного и капиллярного реометров хорошо согласуются между собой.

DOI: 10.1134/S2308112019020111

### ВВЕДЕНИЕ

Полисульфон относится к классу конструкционных пластиков, и в этом отношении обладает определенными преимуществами, обусловленными его повышенной теплостойкостью. Под полисульфонами имеется в виду довольно обширный круг высокомолекулярных соединений, общей характеристикой которых является наличие в линейной цепи группы SO<sub>2</sub>.

Основное техническое значение имеют ароматические полисульфоны (или полифениленсульфоны – ПФС) с ароматическим кольцом в основной цепи. Такие полимеры выпускаются рядом компаний под различными торговыми названиями. Ограниченное производство ПФС имеется и в России. Высокая теплостойкость ПФС (не менее 200°C) обеспечивает их применение в изготовлении различных изделий инженерно-технического назначения стандартными технологическими методами (литьем под давлением, экструзией). Перспективным представляется использование растворов ПФС, которые могут выступать в качестве основы для изготовления сепараторов первичных и вторичных источников питания, а также в роли пропиточного материала (связывающего) в композитах. При этом существенное значение имеют также электротехнические

характеристики ПФС и высокая стойкость в агрессивных средах.

ПФС существует на рынке пластмасс около 40 лет. Между тем, работы, посвященные его реологическим свойствам крайне немногочисленны. Здесь следует отметить раннюю работу [1], в которой были отмечены основные принципиальные особенности расплава ПФС – неньютоновский характер течения, такая же температурная зависимость вязкости, как и у любых аморфных полимеров, высокие значения вязкости и возникновение неустойчивости потока (“разрушение расплава”) при напряжении сдвига порядка  $6 \times 10^5$  Па.

Расширение областей применения ПФС как конструкционного материала побудило к созданию его смесей с ЖК-полимером, что способствовало повышению физико-механических характеристик ПФС [2, 3]. Добавление к ПФС жидкокристаллического полимера существенно повлияло на его реологические свойства.

Использование растворов ПФС связано прежде всего с его использованием в мембранной технологии [4–6], причем растворителем обычно служит N-метилпирролидон, который является основным растворителем для ПФС. При этом реологические свойства растворов остаются “за кадром”.

Таким образом, следует признать, что проблема количественной оценки реологических свойств ПФС и его растворов в N-метилпирролидоне остается в целом открытой и требует дальнейшего изучения. В связи с этим была поставлена настоящая работа, цель которой – исследование структуры ПФС, выпускаемого в России, систематическое изучение его реологических свойств и свойств растворов ПФС в N-метилпирролидоне.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Материалы*

Образец полисульфона использовали в виде гранул (изготовлен в цеховых условиях на установке Научно-исследовательского института пластических масс (Москва), марка ПСФ-150, по ТУ производителя).

В качестве растворителя использовали N-метилпирролидон с чистотой (х.ч.) производства Общества с ограниченной ответственностью “Русхим”. Для дополнительной очистки от воды растворитель замораживали с помощью жидкого азота и постепенно размораживали при комнатной температуре. Для проведения экспериментов использовали только ту порцию растворителя, которая разморозилась первой.

### *Методы*

Характеристическую вязкость разбавленного раствора в N-метилпирролидоне определяли стандартным методом на капиллярном вискозиметре Уббелоде. Время истечения растворителя составляло около 100 с. Измерения повторяли не менее 5 раз.

Химическую структуру полисульфона устанавливали методом инфракрасной спектроскопии на ИК-фурье-спектрометре IFS-66 v/s (“Bruker”, Германия), (скан-30, разрешение  $2\text{ см}^{-1}$ , диапазон  $0\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ ). Образец для испытания представлял собой гранулу цилиндрической формы.

Молекулярную массу полимера оценивали методом гель-проникающей хроматографии на модульном жидкостном хроматографе высокого давления с насосом LabAlliance Series 1500 Constant Flow Pump (“Scientific Systems”, США) и рефрактометрическим детектором Refractive Index Detector 2142 (LKB, Швеция). Использовали колонки Waters WAT054460 и TOSOH Biosep TSKgel G3000HHR, установленные последовательно. Растворителем служил тетрагидрофуран. Концентрация полимера в растворителе была 0.1%. Температура составляла  $25^\circ\text{C}$ , давление около 3 МПа (430 psi – фунт-сила на квадратный

дюйм). ММ рассчитывали по полистирольным стандартам.

Для исследования температурной зависимости вязкоупругих свойств ПФС использовали метод динамического механического анализа. Эксперимент проводили на приборе “DMA/SDTA861e” (“Mettler Toledo”, Швейцария) со скоростью нагревания  $3\text{ град/мин}$ , амплитудой нагрузки 10 Н, амплитудой деформации 3 мкм, частотой 1 Гц. Образцы для исследований представляли собой пленки круглой формы диаметром 6.35 мм, толщиной  $0.57 \pm 0.02\text{ мм}$ , которые изготавливали методом горячего прессования, а затем выдавливали пробойником заданного диаметра.

Теплофизические свойства композитов, включая и область стеклования, изучали с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе DSC 2920 (“TA Instruments”) со скоростью нагревания  $5\text{ град/мин}$ .

Реологические свойства расплава термопласта исследовали на капиллярном реометре “Rosand RH-10” (“Malvern”, Великобритания) и ротационном вискозиметре RheoStress-600 (“Thermo Haake”, Германия). Кривые течения строили при разной температуре в диапазоне  $280\text{--}330^\circ\text{C}$ .

Показатель текучести расплава измеряли на приборе ИИРТ по стандартным методикам при температуре  $300^\circ\text{C}$  и нагрузке 21.6 Н.

Реологические свойства растворов разной концентрации  $\phi$  определяли на ротационном реометре Kinexus (“Malvern”, Великобритания) в различных режимах деформации при  $25^\circ\text{C}$ . При измерении эффективной вязкости  $\eta$ , эксперимент проводили в сканирующем режиме: задавали скорость сдвига  $\dot{\gamma}$ , которую изменяли ступенчато с длительностью деформирования при каждой скорости до 100 с. Эксперимент по определению вязкоупругих (динамических) свойств растворов (модуль упругости  $G'(\omega)$  и модуль потерь  $G''(\omega)$ ) проводили при сканировании по частоте. Это выполнялось путем сдвига конической и плоской поверхностей, используя рабочую пару с разными диаметром и углом между образующей конуса и плоскостью.

Показатель преломления смеси растворителей находили с использованием рефрактометра ИРФ-454Б2М. Измерения проводили по стандартной методике для всех составов образцов. Далее была построена зависимость показателя преломления раствора от концентрации ПФС в N-метилпирролидоне.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Структурные характеристики ПФС*

Для подтверждения структуры использованного в работе образца ПФС был измерен его ИК-спектр. Результаты представлены на рис. 1.

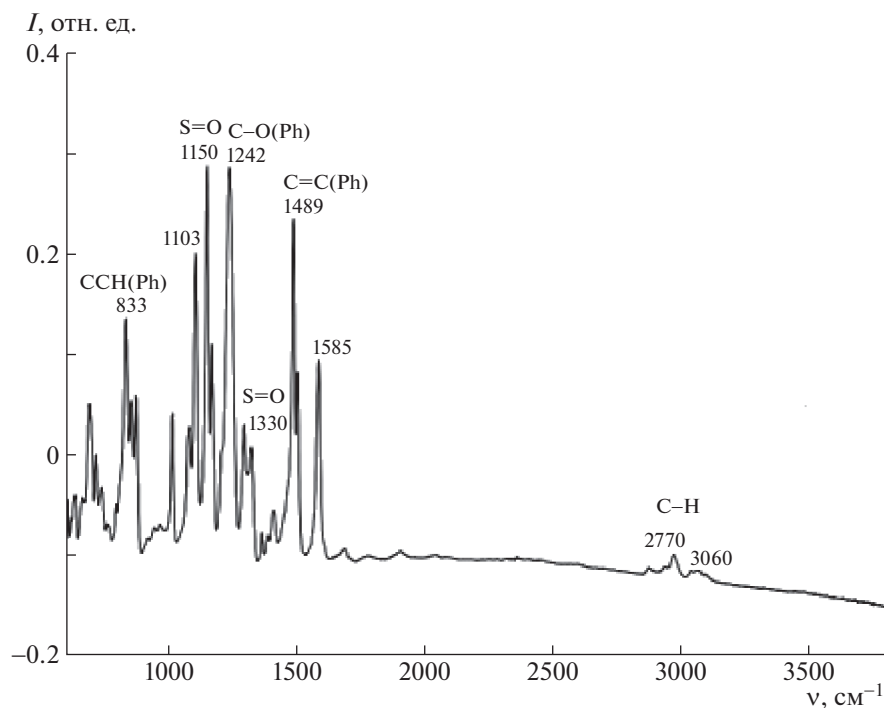


Рис. 1. ИК-спектр образца ПФС.

По базе данных полученный спектр хорошо совпадает со спектрами *n*-фениленсульфона и полисульфона ПСБ-200 (ПСБ-220). Точный состав: 1,4-фенокси-1,4-фенилен-изопропилиден-фенокси-фенилен-сульфон-дифенилен-сульфон. ИК-спектр полностью соответствует структуре такого сульфона: *para*-замещенные фенильные кольца имеют полосы 690–850  $\text{см}^{-1}$  от неплоских деформационных колебаний  $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ , 1489 и 1585  $\text{см}^{-1}$  – скелетные колебания  $\text{C}=\text{C}$ , 3060  $\text{см}^{-1}$  валентные колебания  $\text{C}-\text{H}$ ; изопропилиденная группа 1000–1050  $\text{см}^{-1}$ , где также видны скелетные колебания  $\text{C}-\text{C}$  в изопропилиденной группе; 1360–1420  $\text{см}^{-1}$  деформационные колебания в метильных группах; 2770–2840  $\text{см}^{-1}$  валентные колебания  $\text{C}-\text{H}$  в метильных группах; сульфоновой группе соответствуют полосы в области 1150 и 1330  $\text{см}^{-1}$ ; связи и углы в узле  $\text{Ph}-\text{O}-\text{Ph}$  – 1242 и 1103  $\text{см}^{-1}$ .

Таким образом, измеренный спектр, сопоставленный с базой данных, подтверждает, что использованный образец идентичен коммерческому *n*-фениленсульфону.

Достаточно полную молекулярную характеристику полимера дают измерения, выполненные методом ГПХ. Результаты этих измерений представлены на рис. 2 в виде зависимости интенсивности сигнала от времени выхода раствора из колонки.

Обработка полученных результатов по стандартной методике дала следующие значения молекулярных параметров ПФС:  $M_n = 3.2 \times 10^4$ ,  $M_w = 5.6 \times 10^4$  и отсюда ширина ММР распределения характеризуется величиной  $M_w/M_n = 1.73$ .

Для оценки использованного образца была также измерена его характеристическая вязкость по уравнениям

$$\eta_r = [\eta] + K_H[\eta]^2 c$$

$$\frac{\ln(\eta/\eta_{sp})}{c} = [\eta] - K_K[\eta]^2 c$$

Здесь  $\eta_r$  – относительная вязкость, т.е. отношение вязкости раствора полимера к вязкости растворителя;  $\eta_{sp}$  – приведенная вязкость, равная значению относительной вязкости минус один;  $K_H$  и  $K_K$  – константы Хаггинса и Крамера соответственно. Результаты представлены на рис. 3.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что характеристическая вязкость  $[\eta]$  равна 0.517  $\text{дл}/\text{г}$ . Также по углу наклона линейной зависимости приведенной вязкости от концентрации была определена константа Хаггинса, которая составляет 0.267. Это довольно низкое значение, обычно указывающее на то, что при измерении характеристической вязкости был использован хороший растворитель. Тогда если принять, что показатель степени в классическом уравнении Марка–Куна–Хаувинка–Сакурады для зависи-

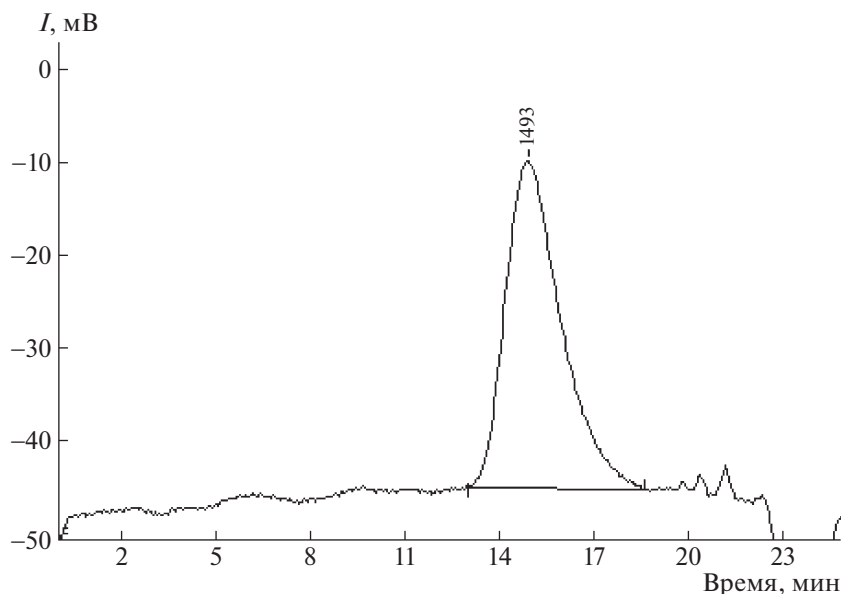


Рис. 2. Хроматограмма, полученная при измерении молекулярных характеристик образца ПФС.

мости характеристической вязкости от ММ равен часто встречающемуся для растворов полимеров значению 0.7, то используя приведенные выше значения средних ММ можно на этом основании записать следующие уравнения:

$$[\eta] = 3.63 \times 10^{-4} \bar{M}_n^{0.7} \quad (1a)$$

$$[\eta] = 2.45 \times 10^{-4} \bar{M}_w^{0.7} \quad (16)$$

Оценка температурных характеристик ПФС была дана на основе результатов применения ме-

тодов динамического механического анализа и ДТА. Термограмма, полученная методом динамического механического анализа, представлена на рис. 4.

Пик тангенса механических потерь приходится на температуру 192°C, которую следует принять за температуру стеклования. В то же время снижение модуля упругости, т.е. жесткости материала начинается при более низких температурах, и указывается в технической документации температура порядка 165°C действительно отвечает пределу теплостойкости, т.е. потери деформационной устойчивости.

Аналогичные по смыслу результаты были получены при измерении ДТА (рис. 5). И в этом случае область стеклования близка к 190°C.

#### Реологические свойства расплава

Температурная область переработки ПСФ лежит в области не ниже 280°C. На рис. 6 представлены кривые течения расплава ПСФ для этой высокотемпературной области, полученные методом капиллярной вискозиметрии.

Приведенные данные служат объективной характеристикой реологических свойств полисульфона, что подтверждается сопоставлением результатов, полученных при различной геометрии течения — на капиллярном вискозиметре и в другом диапазоне скоростей сдвига — на ротационном реометре (рис. 7). Как видно, области измерения не перекрываются, но являются естественным продолжением друг друга.

Полученная кривая течения — зависимость эффективной вязкости от скорости сдвига  $\eta(\dot{\gamma})$  —

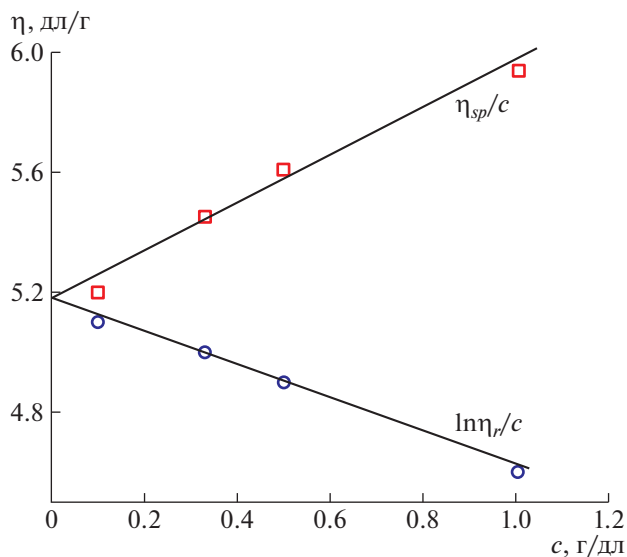


Рис. 3. Результаты измерения характеристической вязкости исследованного образца. Пояснения в тексте.

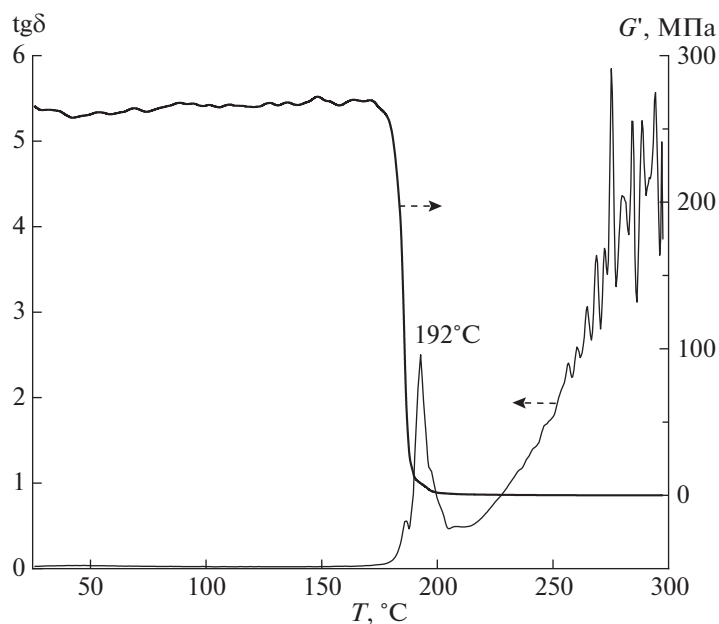


Рис. 4. Термограмма ПФС, полученная методом динамического механического анализа.

в пределах пяти порядков по скорости сдвига описывается уравнением, типичным для расплавов полимеров, у которых существует область ньютоновского течения с вязкостью  $\eta_0$ , а именно

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\eta_0}{1 + (\lambda\dot{\gamma})^n} \quad (2)$$

Константы в данном случае (при 330°C) имеют следующие значения  $\lg\eta_0 = 3.51$  ( $\eta_0 = 3.26 \times 10^3$  Па с),  $n = 0.43$  и  $\lambda = 0.16$  с.

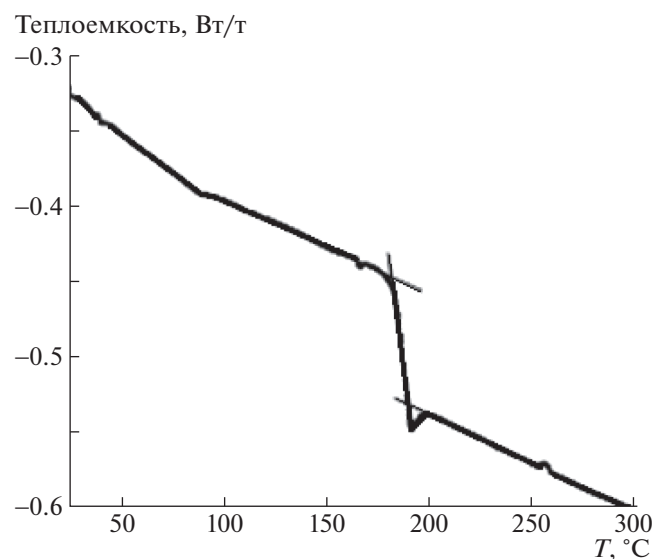


Рис. 5. Кривая ДТА образца ПФС.

Температура влияет на значения  $\eta_0$  и  $\lambda$ . Так, вязкость чистого растворителя  $\eta_0$  с повышением температуры уменьшается, а  $\lambda$  несколько возрастает.

#### Реологические свойства растворов

Применение ПФС связано с приготовлением его растворов, причем в качестве основного растворителя используется N-метилпирролидон. На рис. 8 представлены результаты измерений эф-

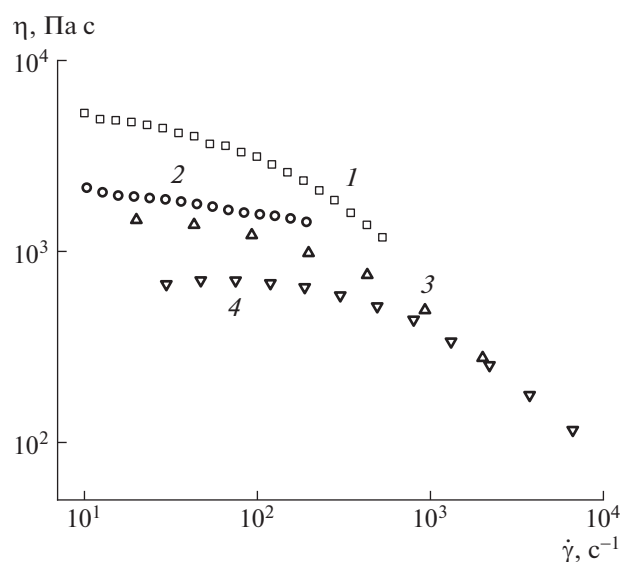
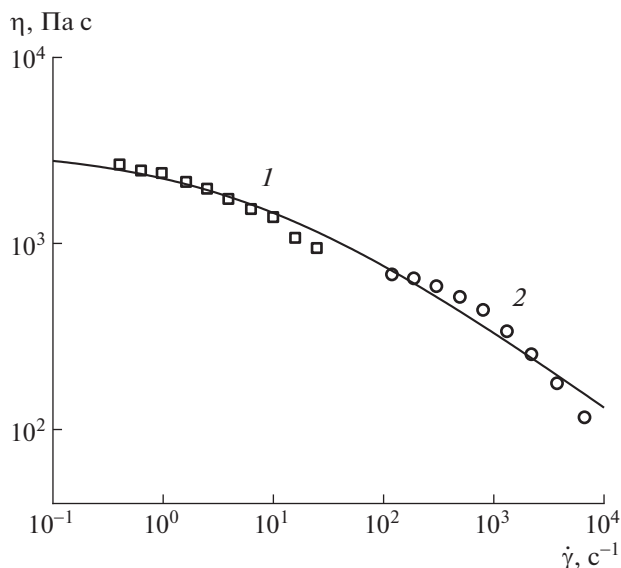


Рис. 6. Кривые течения расплава ПФС при 280 (1), 310 (2), 315 (3) и 380°C (4).



**Рис. 7.** Сопоставление результатов измерений вязкости при различных скоростях сдвига, выполненных на ротационном реометре (1) и капиллярном вискозиметре (2).

фективной вязкости растворов в широком диапазоне концентраций при изменении скорости сдвига в 1000 раз. Как видно, во всех случаях растворы ПФС ведут себя как ньютоновские жидкости, т.е. их вязкость не зависит от скорости сдвига. По-видимому, это связано с относительно невысокой ММ использованного образца ПФС. Необходимо заметить, что к вязкости растворов с содержанием полимера  $\eta(\varphi)$   $\varphi$  50% следует относиться с осторожностью, поскольку полнота растворения здесь довольно сомнительна.

Тем не менее, можно построить концентрационную зависимость вязкости  $\eta(\varphi)$  при 25°C, показанную на рис. 9.

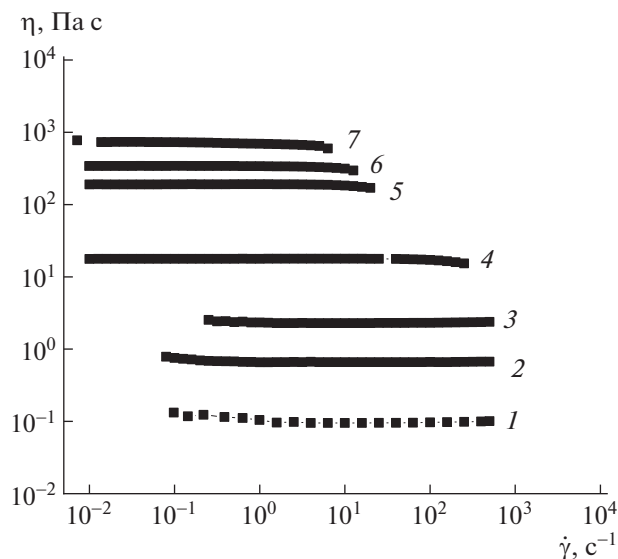
Концентрационная зависимость вязкости описывается функцией вида

$$\eta(\varphi) = K\varphi^k, \quad (3)$$

где показатель степени  $k = 5.2$ .

Зависимость такого типа с полученным значением показателя степени типична для концентрированных растворов полимеров. Область перехода к концентрированным растворам определяется правилом  $[\eta]\varphi \cong 5$ . На рис. 9 для рассматриваемых растворов при минимальной концентрации  $\varphi = 0.1$  значение  $[\eta]\varphi \cong 5.17$ , т.е. представленные данные действительно относятся к области концентрированных растворов.

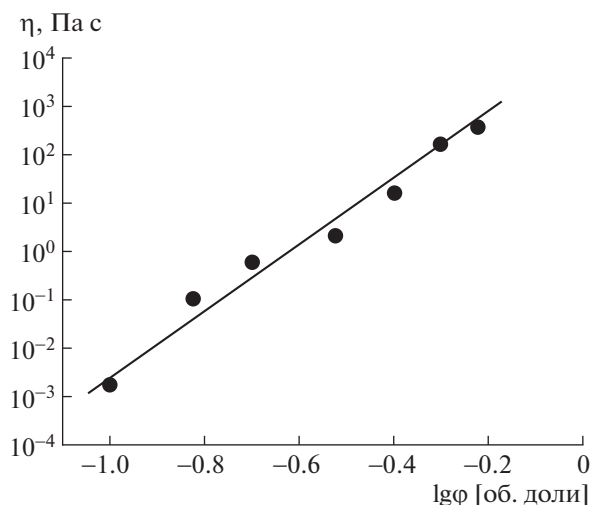
Эта формула, естественно, не распространяется на область очень низких концентраций (предельно разбавленных растворов), в которой кон-



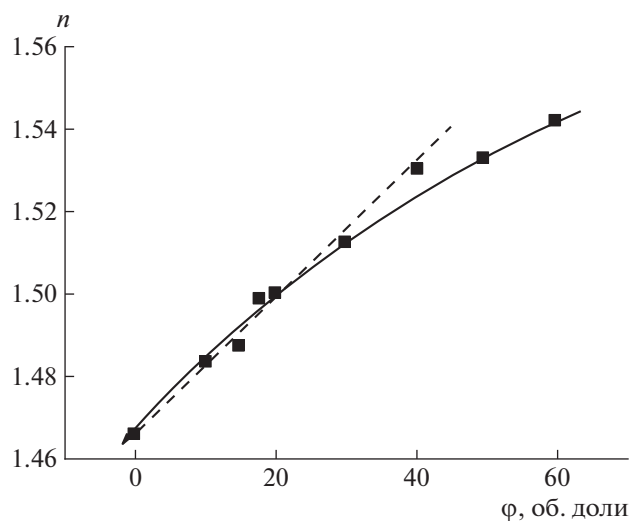
**Рис. 8.** Результаты измерений вязкости растворов ПФС в N-метилпирролидоне при концентрации 10 (1), 15 (2), 20 (3), 30 (4), 40 (5), 50 (6) и 60% (7).

центрационная зависимость вязкости представлена рис. 3.

Концентрационная зависимость показателя преломления раствора  $n$  (рис. 10), как и зависимость вязкости от концентрации (рис. 9) вполне плавные, хотя зависимости показателя преломления от концентрации оказываются нелинейной. Зависимость  $[\eta]\varphi$  области концентраций от 10 до 60% спрямляется в координатах  $n - \lg \varphi$ , т.е. нелинейность выражена довольно слабо. Вместе с тем, более слабый, нежели линейный (показанный на



**Рис. 9.** Концентрационная зависимость вязкости растворов ПФС в N-метилпирролидоне в диапазоне концентраций от 0.1 (10%) до 0.6 (60%) об. долей при 25°C.



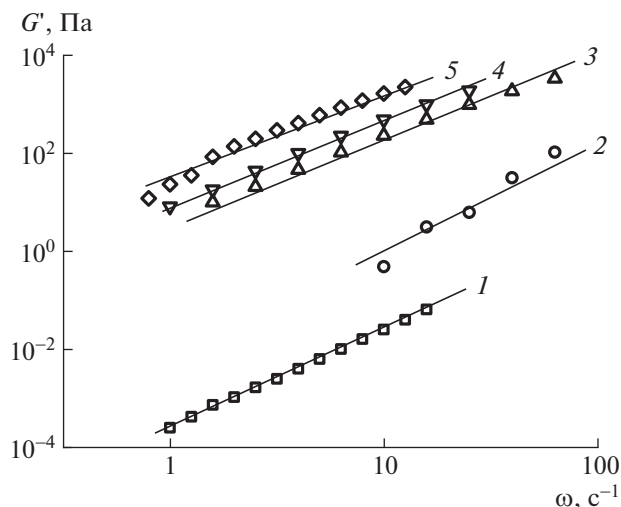
**Рис. 10.** Концентрационная зависимость показателя преломления для растворов ПФС в диапазоне концентраций 0–60% при 25°C.

рисунке пунктиром), рост показателя преломления с увеличением концентрации в области  $\varphi > 20\%$  может указывать на неполную растворимость полимера в N-метилпирролидоне и образование ассоциатов.

Таким образом, несмотря на то, что удастся построить достаточно плавные концентрационные зависимости вязкости и показателя преломления, к вопросу о гомогенности растворов следует подходить с осторожностью. При температуре 26°C, начиная с концентрации порядка 20%, растворы, особенно если их выдерживать недостаточно длительное время, оказываются мутными. Возможно, это обусловлено тем, что при указанных параметрах достигается точка на бимодали системы ПФС–N-метилпирролидон. Данное обстоятельство имеет важное технологическое значение, поскольку влияет на качество пленок, получаемых из таких растворов.

В заключение рассмотрим результаты измерений вязкоупругих свойств растворов ПФС. На рис. 11 показаны зависимости модуля упругости от частоты  $G'(\omega)$  для ряда растворов. Частотные зависимости модуля потерь  $G''$  не представляют особого интереса, так как они линейны и просто отображают постоянные значения вязкости растворов.

Необходимо заметить, что измерения частотных зависимостей динамического модуля в области его относительно низких значений сопряжены с определенными инструментальными проблемами, которые обсуждаются, в частности в работе [7]. В связи с этим отбор достоверных значений модуля упругости требует особой осторожности. На рис. 11 представлены данные для обла-



**Рис. 11.** Частотные зависимости модуля упругости  $G'(\omega)$  растворов ПФС в N-метилпирролидоне при 25°C. Концентрация полимера 0.1 (1), 0.2 (2), 0.4 (3), 0.5 (4) и 0.6 об. долей (5).

сти частот, которые описываются квадратичной зависимостью модуля от частоты. Такой характер зависимости  $G'(\omega)$  отвечает простейшей унимодальной (максвелловской) модели вязкоупругости жидкости. Как показывают результаты измерений, аналогичное поведение характерно и для растворов ПФС в некоторой частотной области, а существование одного времени релаксации, как и ньютоновское поведение растворов (рис. 8), объясняется сравнительно низкой ММ исследованного образца ПФС.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования реологических свойств расплава и растворов полифениленсульфона в N-метилпирролидоне при различных концентрациях показали, что для расплава полимера в большом интервале температур наблюдается характерное для полимеров неньютоновское поведение. При этом кривые течения, измеренные на вискозиметрах с течением различного типа, согласуются между собой, что указывает на объективный характер получаемых данных. Растворы полифениленсульфона в рассмотренном диапазоне составов при комнатной температуре ведут себя как ньютоновские жидкости, а их вязкость с увеличением концентрации до 60% возрастает на пять порядков по сравнению с вязкостью растворителя. Концентрационная зависимость вязкости подчиняется степенному закону с показателем порядка 5.2, что типично для концентрированных растворов. Растворы также обладают вязкоупругими свойствами, причем их поведение близко к описываемому унимодальной моделью Максвелла.

При этом следует отметить, что зависимости свойств от концентрации при низких и высоких концентрациях ПФС различны. Возможно, что имеет место фазовый переход вблизи 25°C при концентрации ПФС порядка 20 об. %.

Авторы выражают благодарность Г.А. Шандрюку за выполнение динамического механического и дифференциально-термического анализа, Г.Н. Бондаренко за получение ИК-спектра и за выполнение анализа ГПХ.

Измерения реологических свойств расплава полифениленсульфона выполнены согласно гранту АР05131475 Атырауского государственного университета им. Х. Досмухамедова Республики Казахстан.

Структуру полимера и реологические свойства растворов исследовали в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shaw M.F., Miller J.C.* // Polym. Eng. Sci. 1978. V. 18. № 5. P. 372.
2. *Hong S.M., Kim B.C., Kim K.U., Chung I.J.* // Polym. J. 1991. V. 23. P. 1347.
3. *Magagnoli P.J., Paci M., La Mantia F.P., Vasnev V.A.* // J. Appl. Polym. Sci. 1975. V. 55. № 3. P. 461.
4. *Han M.J., Num S.T.* // J. Membr. Sci. 2002. V. 202. № 1–2. P. 55.
5. *Zheng Q.Z., Wang P., Yang Y.N.* // J. Membr. Sci. 2006. V. 279. № 1–2. P. 230.
6. *Zhao S., Wang Z., Wei X., Zhao B., Wang J., Yang S., Wang S.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2012. V. 51. № 12. P. 4661.
7. *Скворцов И.Ю., Куличихин В.Г., Малкин А.Я.* // Коллоид. журн. (в печати).