

УДК 541.64

Теплостойкие пластификаторы на основе олигомерных полиэфирсульфонов для улучшения текучести расплава

Булкатов Денис Павлович^(*)

harrhus@bk.ru

Сторожук Иван Павлович

storozhuk-ip@inbox.ru

Хина Александр Григорьевич

alex_khina@inbox.ru

Прокопова Екатерина Васильевна

kateruna.pro@gmail.com

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

Аннотация. Исследовано влияние низкомолекулярных полиэфирсульфонов (ПЭС) с концевыми хлорными группами и степенями поликонденсации 10 и 30 в качестве пластификаторов на реологические и физико-механические свойства высокотемпературного кардового полиэфирсульфона (К-ПЭС) на основе фенолфталеина.

Ключевые слова: термопласты, полиэфирсульфоны, термические свойства, дифференциальная сканирующая калориметрия, термогравиметрия, показатель текучести расплава

Heat-Resistant Plasticizers Based on Oligomeric Polyethersulfones for Melt Flow Improvement

Bulkatov Denis Pavlovich^(*)

harrhus@bk.ru

Storozhuk Ivan Pavlovich

storozhuk-ip@inbox.ru

Khina Alexander Grigorievich

alex_khina@inbox.ru

Prokopova Ekaterina Vasilyevna

kateruna.pro@gmail.com

BMSTU, Moscow, Russia

Abstract. This study examines the effect of low-molecular-weight polyethersulfones (PES) with chlorine terminal groups and polycondensation degrees of 10 and 30 as plasticizers on the rheological and mechanical properties of a high-temperature phenolphthalein-based cardo-polyethersulfone (C-PES).

Keywords: thermoplastics, polyethersulfones, thermal properties, differential scanning calorimetry, thermogravimetry, melt flow index

Введение. Кардовый полиэфирсульфон (К-ПЭС) на основе фенолфталеина и дихлордифенилсульфона представляет собой высокотемпературный термопласт с температурой стеклования (T_c) около 255 °C [1], структурная формула представлена на рис. 1. Несмотря на выдающие термостабильные свойства, его практическое применение затруднено из-за сложностей переработки [2, 3]. Высокая вязкость расплава, обусловленная как высокой T_c , так и наличием жесткого кардового фрагмента в основной цепи, требует поиска эффективных способов модификации [4–7].

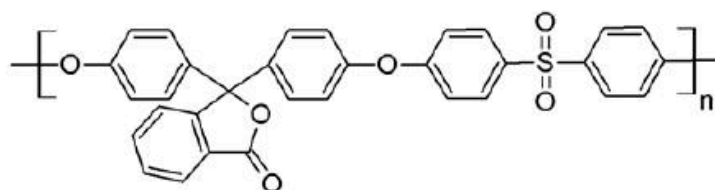


Рис. 1. Структурная формула кардового полиэфирсульфона (К-ПЭС)

Одним из подходов является пластификация полимера его низкомолекулярными аналогами, обеспечивающая совместимость компонентов [8]. В данной работе изучена эффективность применения ПЭС на основе диоксидифенилсульфона и дихлордифенилсульфона со степенями поликонденсации 10 (ПЭС-10) и 30 (ПЭС-30) в качестве пластификатора для К-ПЭС.

Методы и материалы; результаты. Методику синтеза полиэфирсульфонов проводили как описано в работе [1]. Объектом исследования служил К-ПЭС с температурой стеклования 255 °С. В качестве модифицирующих добавок применяли олигомерные ПЭС со степенями поликонденсации (n) 10 и 30 (ПЭС-10 и ПЭС-30), содержащие концевые хлорные группы и имеющие температуры стеклования 209 и 220 °С соответственно, структурные формулы ПЭС представлены на рис. 2. Добавки вводили в К-ПЭС в количестве 5, 10, 15 и 20 % от массы.

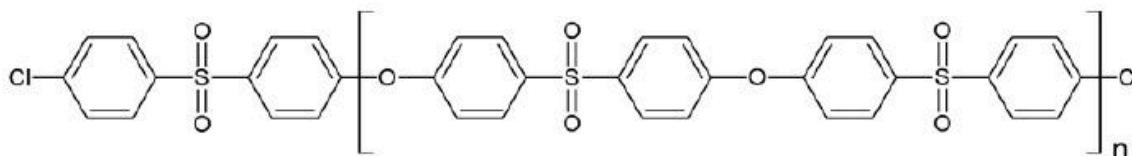


Рис. 2. Структурная формула ПЭС с концевыми хлорными группами

Температуру стеклования определяли методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). Термоокислительную стабильность изучали методом термогравиметрического анализа (ТГА) в атмосфере воздуха. Реологические свойства оценивали косвенно через показатель текучести расплава (ПТР), который определяли при температуре 350 °С и нагрузке 5 кг. Прочность (σ) и модуль упругости (E), определяли на разрывной машине. Результаты отражены в таблице.

Результаты испытаний К-ПЭС с олигомерными ПЭС

ПЭС-10, % масс.	ПЭС-30, % масс.	T_g , °С	$T_{5\%}$, °С	ПТР, г/10 мин	σ , МПа	E , ГПа
0	0	255	486	1,05	74	2,7
5	0	253	486	2,01	73	2,7
10	0	250	485	5,43	65	2,5
15	0	246	480	10,8	55	2,4

Окончание таблицы

ПЭС-10, % масс.	ПЭС-30, % масс.	T_c , °C	$T_{5\%}$, °C	ПТР, г/10 мин	σ , МПа	E , ГПа
20	0	241	476	20,5	42	2,2
0	5	253	486	1,05	74	2,7
0	10	251	486	1,50	74	2,7
0	15	248	485	2,53	64	2,5
0	20	245	485	7,4	60	2,3

Обсуждение. Оба олигомера продемонстрировали способность значительно повышать текучесть расплава К-ПЭС, что подтверждается ростом ПТР. Наибольшую эффективность проявил низкомолекулярный ПЭС-10, который за счет малого размера молекул действует как наиболее активный пластификатор. Это позволяет вести переработку композиций при более низких температурах и давлениях. Анализ механических характеристик выявил обратную сторону пластификации. В то время как ПЭС-30, имеющий более высокую молекулярную массу, плавно снижает прочностные свойства, добавка ПЭС-10 при содержании свыше 15 масс. % приводит к их резкому ухудшению. Вероятно, это связано с тем, что малые молекулы ПЭС-10 в высоких концентрациях не только увеличивают подвижность цепей основного полимера, но и существенно ослабляют межмолекулярные связи, выступая как бы «разбавителем» полимерной матрицы. Данные ДСК показали ожидаемое снижение температуры стеклования с ростом содержания пластификатора. ТГА-анализ подтвердил, что введение олигомерных добавок не оказывает существенного негативного влияния на высокую термоокислительную стабильность базового полимера.

Заключение. Показано, что низкомолекулярные полиэфирсульфоны являются эффективными пластификаторами для кардового ПЭС, значительно улучшая его перерабатываемость. Наибольшее увеличение текучести расплава обеспечивает ПЭС-10. Для сохранения удовлетворительных физико-механических характеристик модифицированного материала рекомендовано введение пластификатора ПЭС-10 в количестве, не превышающем 15 масс. %. ПЭС-30, несмотря на менее выраженное пластифицирующее действие, может быть предпочтителен в случаях, когда требуется минимальное снижение прочности.

Работа выполнена в рамках программы государственной поддержки центров Национальной технологической инициативы на базе образовательных организаций высшего образования и научных организаций (Центр НТИ «Цифровое материаловедение: новые материалы и вещества» при МГТУ им. Н.Э. Баумана).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

- [1] Storozhuk I.P. et al. Development of Polyethersulfones for Modification of Epoxy Resins. Polym. Sci. Ser. B, 2024, vol. 66, pp. 514–523. <https://doi.org/10.1134/S1560090424601481>
- [2] Третьяков И.В., Вяткина М.А., Черевинский А.П. и др. Влияние полиэфирсульфона на свойства эпоксидного связующего и намоточных стеклопластиков на его основе. *Известия Российской академии наук. Серия физическая*, 2021, т. 85, № 8, с. 1132– 1136. <https://doi.org/10.31857/S0367676521080317>
- [3] Dzhangurazov E.B. et al. Fracture Toughness of Winding Carbon Plastics Based on Epoxy Matrices and Reinforced by Polysulfone Film. Polymers, 2025, vol. 17, art. no. 220. <https://doi.org/10.3390/polym17020220>
- [4] Zakharova D.V. et al. Tandem Diels-Alder reaction overrule entropy: The gate to a thermally stable, yet thermally recyclable furan-based polymers. Green Chemistry. The Royal Society of Chemistry, 2025, vol. 27, pp. 2263–2275. <https://doi.org/10.1039/D4GC04846F>
- [5] Storozhuk I.P., et al. Synthesis and Study of Melt Processing of Polyarylate-Polysulfone Cardo Block Copolymers. Polym. Sci. Ser. B, 2025, vol. 66, pp. 693–702. <https://doi.org/10.1134/S1560090425600275>
- [6] Storozhuk I.P. et al. Synthesis and study of block copolymer polyarylates. E3S Web of Conf. 2023, vol. 413. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202341302029>
- [7] Storozhuk I.P. et al. New superstructural thermoplastics and carbon composite materials based on them. E3S Web of Conf. 2023, vol. 413. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202341302032>
- [8] Storozhuk I.P. et al. Selection of antioxidants to improve the thermal-oxidative stability of polyarylates. E3S Web of Conf. 2023, vol. 413. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202341302030>