

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА
НА КИНЕТИКУ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФОНА***

**STUDY OF SYNTHESIS CONDITIONS INFLUENCE
ON POLY-CONDENSATION KINETICS OF POLYPHENYLENE SULFONE**

А.А. ЖАНСИТОВ, Ж.И. КУРДАНОВА, К.Т. ШАХМУРЗОВА, И.Л. БОРИСОВ, С.Ю. ХАШИРОВА
A.A. ZHANSITOV, ZH.I. KURDANOVA, K.T. SHAKHMURZOVA, I.L. BORISOV, S.Yu. KHASHIROVA

(Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова)

(Kabardino-Balkarian State University Named After H.M. Berbekov)

E-mail: azamat-z@mail.ru

В статье представлены результаты комплексного исследования кинетики поликонденсации и закономерностей регулирования молекулярно-массовых и технологических характеристик полифениленсульфона (ПФСн) для получения полуволоконных мембран на его основе. Выявлено влияние природы апротонных дипольных растворителей, таких как N,N-диметилацетамид, диметилсульфоксид и N-метил-2-пирролидон, на молекулярно-массовые характеристики ПФСн. Определено влияние соотношения мономеров и продолжительности синтеза на молекулярную массу. Установлены количественные характеристики карбоната щелочного металла, необходимого для получения высокомолекулярных образцов ПФСн. Методом гелепроникающей хроматографии установлены молекулярные массы синтезированных полимеров. Определена взаимосвязь значений температуры стеклования и показателя текучести расплава с молекулярной массой ПФСн.

The article presents the results of a comprehensive study of the kinetics of polycondensation and patterns of regulation of molecular-mass and technological characteristics of polyphenylene sulfone (PPSU) for obtaining hollow fiber membranes based on it. The influence of the nature of aprotic dipolar solvents such as N,N-dimethylacetamide dimethyl sulfoxide and N-methyl-2-pyrrolidone on the molecular-mass characteristics of PPSU is revealed. The influence of the monomer ratio and the duration of synthesis on the molecular weight is determined. The quantitative characteristics of the alkali metal carbonate required to obtain high-molecular samples of PPSU are established. The molecular weights of the synthesized polymers are determined by gel permeation chromatography. The relationship between the values of the glass transition temperature and the melt flow index with the molecular weight of PPSU is determined.

Ключевые слова: полифениленсульфон, кинетика поликонденсации, полуволоконные мембраны, молекулярная масса, гель-проникающая хроматография.

Keywords: polyphenylene sulfone, kinetics of polycondensation, hollow fiber membranes, molecular weight, gel permeation chromatography.

* Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 22-19-00711 «Создание новых гидролитически стойких высокопроницаемых мембран на основе модифицированного полифениленсульфона с оптимизированной химической структурой для фильтрации бактерий и вирусов из воды».

Полифениленсульфон (ПФСн) представляет собой высокотемпературный термопластичный полимер, известный своим уникальным сочетанием физических и химических свойств, что делает его востребованным в различных отраслях промышленности [1, 2]. Этот материал характеризуется высокой температурой стеклования, превышающей 200 °С, что позволяет использовать его в условиях значительных тепловых нагрузок. ПФСн демонстрирует хорошие механические свойства, включая высокую прочность на растяжение и ударную вязкость, устойчивость к окислению и длительному воздействию ультрафиолетового излучения и агрессивных химических сред [3].

Одной из наиболее перспективных областей применения ПФСн является мембранная технология [4...7]. Половолоконные мембраны, изготовленные методом сухо-мокрого формования, демонстрируют способность эффективно удалять широкий спектр загрязняющих веществ, включая взвешенные частицы, микроорганизмы, органические соединения и даже растворенные соли [8, 9]. Среди множества типов мембран, используемых в этих процессах, ультрафильтрационные мембраны выделяются благодаря своей способности обеспечивать высокую селективность при относительно низком рабочем давлении.

Однако с развитием экономики и повышенным вниманием к защите окружающей среды требования к производительности разделительных мембран значительно возросли. Процесс синтеза и формования волоконных мембран из ПФСн является сложным и многоэтапным, требующим тщательного контроля над рядом параметров для достижения желаемых свойств мембран. Свойства волоконных мембран существенно зависят как от структуры, так и от молекулярной массы полимера [6]. Поэтому исследование синтеза полифениленсульфоновых мембран представляет собой важную задачу, направленную на разработку инновационных решений в области мембранных технологий. Оптимизация процесса производства ПФСн позволит определить наилучшие условия и параметры для получения полимера, соответствующего

современным требованиям, предъявляемым к материалам, используемым в мембранных технологиях.

Одной из важнейших характеристик, предопределяющих возможность изготовления изделий из полимерных материалов, является молекулярная масса, влияющая на вязкость растворов и расплавов полимеров. Важным параметром при синтезе полимеров, особенно в промышленных масштабах, является и воспроизводимость значений M_w от синтеза к синтезу.

В связи с этим для получения полимеров с требуемыми свойствами весьма важным является определение методов целенаправленного регулирования молекулярно-массовых характеристик.

Методы исследования

Для синтеза ПФСн применяли 4,4'-дихлордифенилсульфон (ДХДФС), 4,4'-дигидроксидифенил (ДГДФ) производства Alfa Aesar (99 %, Heysham, UK), карбонат калия «РЕАХИМ» (Москва), N,N-диметилацетамид (ДМАА) «Экос-1» (99%, Москва), диметилсульфоксид (ДМСО) «Вектон» (ХЧ, Москва), N-метил-2-пирролидон (НМП) «Вектон» (ИМП, Москва), толуол «Вектон» (ХЧ, Москва).

Синтез ПФСн проводили в реакционном сосуде, снабженном мешалкой, термопарой, капилляром для подачи инертного газа, ловушкой Дина-Старка и обратным холодильником. В сосуд загружали 55,8 г (0,3 моль) ДГДФ, 86,1-89,2 г (0,3-0,3105 моль) ДХДФС, 45,6-63,9 г (0,33-0,48 моль) карбоната калия, 300-600 мл апротонного дипольного растворителя (АДПР). В случае проведения синтеза в таких растворителях, как диметилсульфоксид (ДМСО) и N-метилпирролидон (МП), дополнительно вводили 50 мл толуола в качестве азеотропообразователя. Температурный режим синтеза включал несколько стадий: на первой стадии при 110 °С отгонялся азеотроп вода-толуол до полного удаления образующейся в ходе реакции воды. Далее температура повышалась до 180 °С в случае использования ДМСО и 200 °С для МП, что способствовало удалению остаточных следов толуола и началу синтеза. При использовании ДМАА азеотропообразователь не требовался, по-

сколькx ДМАА эффективно связывает образующуюся воду и удаляется из реакционной зоны. Далее температуру поднимали до 165 °С. По достижении температуры синтеза реакционный раствор выдерживали в течение 6 часов для проведения реакции поликонденсации. Затем полимерный раствор охлаждали до 90 °С, добавляли 7 г щавелевой кислоты в 40 мл АДПР, отфильтровывали и высаживали в дистиллированную воду методом распыления. После этого полимерный порошок многократно промывали горячей дистиллированной водой и сушили в вакуумно-сушильном шкафу при температуре 150 °С в течение 12 часов.

Анализ синтезированных полимеров методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проводился согласно ГОСТ Р 55135-2012 на приборе DSC 4000 фирмы Perkin Elmer в атмосфере азота в диапазоне от 25 до 250 °С. Скорость сканирования при нагревании составляла 10 °С/мин. За результат анализа принимали значения температуры стеклования, полученные при втором нагревании образца.

Гель-проникающую хроматографию (ГПХ) полимеров проводили на системе Waters с дифференциальным рефрактометром (Chromatopack Microgel-5, элюент-тетрагидрофуран, скорость потока 1 мл/мин). Молекулярные массы и полидисперсность рассчитывали с использованием мономерных полистирольных стандартов.

Значение приведенной вязкости определяли в хлороформе при 25 °С для 0,5% раствора полимера на вискозиметре Уббелюде с диаметром капилляра 0,34 мм. Расчет $\eta_{\text{прив}}$ [дл/г] осуществляли по формуле:

$$\eta_{\text{прив}} = (\tau_1 / \tau_0 - 1) / c,$$

где τ_0 – среднее значение времени истечения растворителя, с; τ_1 – среднее значение времени истечения раствора полимера, с; c – концентрация раствора.

Показатель текучести расплава (ПТР) определялся на приборе ПТР-ЛАБ-02 фирмы ЛОИП (Россия) при температуре 350 °С и нагрузке 5 кгс.

Результаты и обсуждения

В настоящее время основным методом синтеза ароматических полиэфирсульфонов является метод высокотемпературной поликонденсации по механизму нуклеофильного замещения дигалогенарилсульфонов бисфенолами в апротонных диполярных растворителях в присутствии карбонатов щелочных металлов.

С целью изучения влияния природы апротонного диполярного растворителя на кинетику поликонденсации ПФСн проведена серия синтезов с отбором проб. На рис. 1 представлены результаты исследования влияния продолжительности синтеза ПФСн в таких растворителях, как ДМАА, ДМСО и МП, на молекулярную массу при эквимольном соотношении мономеров. Как видно из полученных результатов, при проведении синтеза в МП уже к 7 часу поликонденсации полимер имел достаточно высокую молекулярную массу, к 9 часу приведенная вязкость достигла значения 1,36 дл/г и реакционный раствор практически не перемешивался, в связи с чем дальнейший отбор проб не производился. При этом поликонденсация в ДМАА протекала заметно медленнее в связи с более низкой (167 °С) температурой синтеза. В случае использования ДМСО, несмотря на достаточно высокую температуру синтеза, полимер достиг к 8 часу синтеза значения приведенной вязкости 0,25 дл/г, далее рост молекулярной массы практически не наблюдался, что, по-видимому, связано с ранее описанными процессами структурирования [10, 11], протекающими при синтезе ПФСн в ДМСО. В условиях присутствия избытка карбоната калия ДМСО может подвергаться автоокислению, так как обладает высокой сольватирующей способностью. Этот процесс, вероятно, обусловлен депротонированием ДМСО, что приводит к образованию метилсульфинилкарбаниона, который является реакционноспособным промежуточным соединением. Кроме того, ДМСО может вступать в медленные реакции с кислотными замещающими веществами, такими как бисфенолы. Эти взаимодействия

могут приводить к изменению химической структуры и свойств полимера [12].

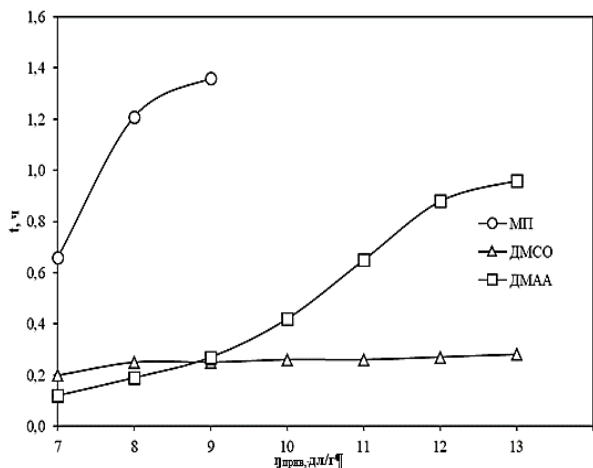


Рис. 1

Проведенные нами исследования [10, 11] по определению условий получения ПФСн с заданными молекулярно-массовыми характеристиками, основанных на правиле неэквивалентности функциональных групп, показали, что использование 3,5% избытка ДХДФС по отношению к ДГДФ позволяет получать полимеры со значениями молекулярной массы, близкими к промышленно выпускаемым маркам ПФСн Ultrason® Р компании BASF и Radel R компании Solvay. Опыт использования данных марок свидетельствует о возможности перерабатывать их методом литья под давлением с сохранением оптимальных физико-механических свойств.

В связи с этим дополнительно была изучена кинетика поликонденсации ПФСн с использованием 3,5% избытка дихлордифенилсульфона в тех же растворителях. Как видно на рис. 2, при поликонденсации в МП и ДМАА после достижения значений приведенной вязкости 0,45-0,47 дл/г прекращается дальнейший рост молекулярной массы. При этом выход на плато в случае МП наблюдается примерно на 2 часа раньше, чем в ДМАА. Синтез в ДМСО, как и в случае эквимольного соотношения компонентов, не приводит к получению полимеров с высокими значениями приведенной вязкости.

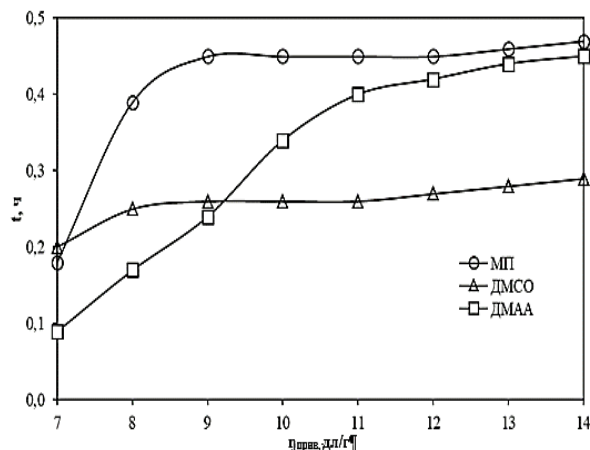


Рис. 2

На следующем этапе исследований изучено влияние концентрации карбоната калия на молекулярно-массовые характеристики синтезируемых ПФСн. Для этих целей проведены синтезы с варьированием избытка карбоната калия по отношению к ДГДФ от 10 до 60%. Как видно из результатов, представленных на рис. 3 и в табл. 1, при проведении синтеза с 3,5% избытком ДХДФС по отношению к ДГДФ наблюдается четкая зависимость молекулярной массы ПФСн от концентрации K_2CO_3 . Так, использование K_2CO_3 в избытке 10, 20 и 30% приводит к резкому снижению молекулярной массы получаемых полимеров, и только при концентрации избытка от 40 до 60% удается получить полимеры с оптимальной молекулярной массой.

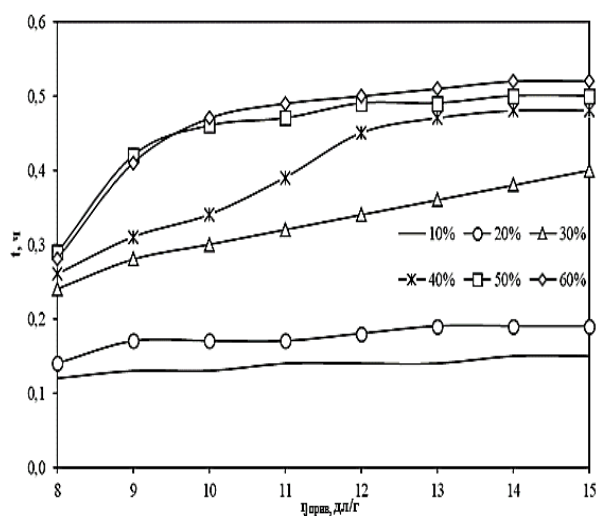


Рис. 3

Продолжительность синтеза, ч	Избыток K_2CO_3 , %					
	10	20	30	40	50	60
	Mw					
8	5833	8388	18657	21 244	23673	24279
9	6057	8596	20496	27654	35116	36132
10	6334	8921	22234	32844	36071	39367
11	6734	9257	24107	34815	36725	39761
12	6855	10326	26085	36795	37982	39849
13	7012	10463	28231	36768	38624	40010
14	7373	10780	30279	37568	38976	40034
15	7682	11174	31389	38756	39591	40110

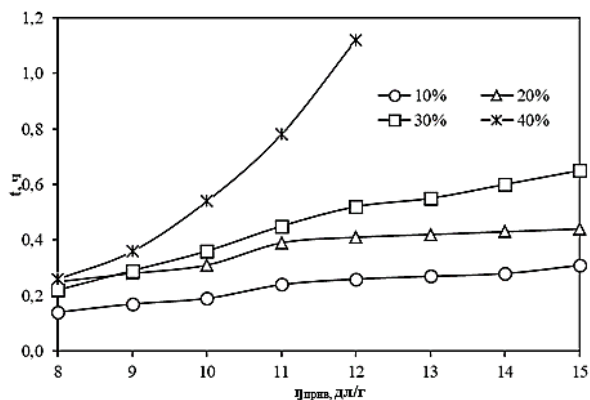


Рис. 4

Далее с целью снижения количества используемого карбоната калия в процессе синтеза исследована зависимость молекулярной массы ПФСн от эквимольного соотношения мономеров. Как можно видеть на рис. 4 и в табл. 2, уже при 20% избытке карбоната щелочного металла достигаются высокие значения молекулярной массы, избыток в количестве 40% через 12 часов синтеза приводит к получению полимера с молекулярной массой, не позволяющей проводить дальнейшее перемешивание реакционной массы.

Таблица 2

Продолжительность синтеза, ч	Избыток K_2CO_3 , %			
	10	20	30	40
	Mw			
8	12161	16654	18322	19136
9	14930	20250	24544	28863
10	17741	24827	31668	39664
11	17831	30511	39508	н/р
12	19091	32215	43113	н/р
13	19955	34047	50349	
14	21439	35694	54209	
15	22578	36784	н/р	

Данные образцы не удалось растворить в тетрагидрофуране для определения молекулярно-массовых характеристик.

Исследование термических и реологических свойств образцов ПФСн в широком диапазоне молекулярных масс позволило установить взаимосвязь между температурой стеклования, ПТР и приведенной вязкостью ПФСн. Полученные результаты представлены на рис. 5.

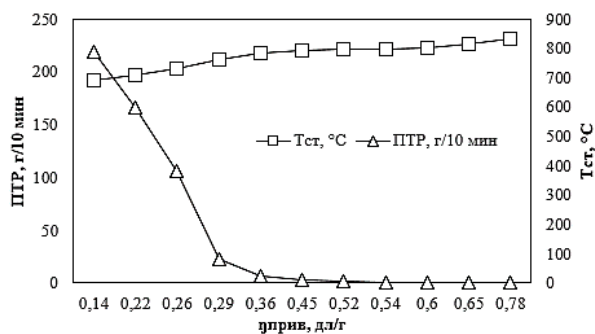


Рис. 5

ВЫВОДЫ

В ходе проведенных исследований установлены закономерности влияния природы апротонного диполярного растворителя, соотношения мономеров и концентрации карбоната щелочного металла, а также продолжительности синтеза на молекулярно-массовые характеристики получаемых полифениленсульфонов.

Полученные результаты позволяют синтезировать ПФСн с заданными значениями молекулярной массы в зависимости от поставленных задач и сфер применения материала.

1. Gronwald O., Frost I., Ulbricht M. et al. Hydrophilic poly(phenylene sulfone) membranes for ultrafiltration // Separation and Purification Technology. 2020, 250, 117107.

2. Dai J., Li S., Liu J. et al. Fabrication and characterization of a defect-free mixed matrix membrane by facile mixing PPSU with ZIF-8 core-shell microspheres for solventresistant nanofiltration // Journal of Membrane Science. 2019, 589, 117261.

3. Athipatla V. Polysulfones and their applications // Journal of High School Science. 2023, 7, №. 2, P. 1...18.

4. Feng F., Liang C.Z., Wu J. et al. Polyphenylsulfone (PPSU)-based copolymeric membranes: effects of chemical structure and content on gas permeation and separation // Polymers. 2021, 13(16), 2745.

5. Shukla A.K., Alam J., Alhoshan M. Recent advancements in polyphenylsulfone membrane modification methods for separation applications // Membranes. 2022, 12(2), 247.

6. Borisov I.L., Matveev D.N., Anokhina T.S. et al. Synthesis and Properties of Polysulfones for Fabricating Porous Hollow-Fiber Membranes // Membranes and Membrane Technologies. 2023, 5, № 3, P. 218...225.

7. Раева А.Ю., Матвеев Д.Н., Жанситов А.А. и др. Свойства ультрафильтрационных полволоконных мембран, полученных сухо-мокрым способом формирования, на основе нового полифениленсульфона // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. 2023. № 5(407). С. 74...80.

8. Praneeth K., James T., Sridhar S. Design of novel ultrafiltration systems based on robust polyphenylsulfone hollow fiber membranes for treatment of contaminated surface water // Chemical Engineering Journal. 2014, 248. P. 297...306.

9. Darvishmanesh S., Jansen J.C., Tasselli F. et al. Novel polyphenylsulfone membrane for potential use in solvent nanofiltration // Journal of Membrane Science. 2011, 379 (1-2). P. 60...68.

10. Курданова Ж.И. Синтез и свойства полифениленсульфона и его сополимеров для применения в аддитивных технологиях: дис. ... канд. хим. наук. Нальчик, 2017. 126 с.

11. Zhansitov A., Kurdanova Zh., Shakhmurzova K. et al. Effect of Solvent and Monomer Ratio on the Properties of Polyphenylene Sulphone // Polymers. 2023, 15, № 10, P. 2279.

12. Viswanathan R., Johnson B. C., McGrath J. E. Synthesis, kinetic observations and characteristics of polyarylene ether sulphones prepared via a potassium carbonate DMAC process // Polymer. 1984, T. 25, №. 12. С. 1827...1836.

tration // Separation and Purification Technology. 2020, 250, 117107.

2. Dai J., Li S., Liu J. et al. Fabrication and characterization of a defect-free mixed matrix membrane by facile mixing PPSU with ZIF-8 core-shell microspheres for solventresistant nanofiltration // Journal of Membrane Science. 2019, 589, 117261.

3. Athipatla V. Polysulfones and their applications // Journal of High School Science. 2023, 7, №. 2, P. 1...18.

4. Feng F., Liang C.Z., Wu J. et al. Polyphenylsulfone (PPSU)-based copolymeric membranes: effects of chemical structure and content on gas permeation and separation // Polymers. 2021, 13(16), 2745.

5. Shukla A.K., Alam J., Alhoshan M. Recent advancements in polyphenylsulfone membrane modification methods for separation applications // Membranes. 2022, 12(2), 247.

6. Borisov I.L., Matveev D.N., Anokhina T.S. et al. Synthesis and Properties of Polysulfones for Fabricating Porous Hollow-Fiber Membranes // Membranes and Membrane Technologies. 2023, 5, № 3, P. 218...225.

7. Раева А.Ю., Матвеев Д.Н., Жанситов А.А. и др. Properties of ultrafiltration hollow fiber membranes, obtained by dry-jet wet spinning process, based on a new polyphenylene sulfone // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Tekhnologiya Tekstilnoi Promyshlennosti, 2023, № 5(407), pp. 74...80.

8. Praneeth K., James T., Sridhar S. Design of novel ultrafiltration systems based on robust polyphenylsulfone hollow fiber membranes for treatment of contaminated surface water // Chemical Engineering Journal. 2014, 248. P. 297...306.

9. Darvishmanesh S., Jansen J.C., Tasselli F. et al. Novel polyphenylsulfone membrane for potential use in solvent nanofiltration // Journal of Membrane Science. 2011, 379 (1-2). P. 60...68.

10. Kurdanova Zh.I. Synthesis and properties of polyphenylene sulfone and its copolymers for application in additive technologies: dis. ... k-ta khim. nauk. Nalchik, 2017. 126 p.

11. Zhansitov A., Kurdanova Zh., Shakhmurzova K. et al. Effect of Solvent and Monomer Ratio on the Properties of Polyphenylene Sulphone // Polymers. 2023, 15, № 10, P. 2279.

12. Viswanathan R., Johnson B.C., McGrath J.E. Synthesis, kinetic observations and characteristics of polyarylene ether sulphones prepared via a potassium carbonate DMAC process // Polymer. 1984, T. 25, №. 12, С. 1827...1836.

Рекомендована оргкомитетом XIX Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения». Поступила 18.09.24.

REFERENCES

1. Gronwald O., Frost I., Ulbricht M. et al. Hydrophilic poly(phenylene sulfone) membranes for ultrafil-