

MARIA WEJCHAN-JUDEK,  
BARBARA PERKOWSKA-ŚPIEWAK

Politechnika Poznańska  
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej  
Zakład Polimerów  
Pl. M. Skłodowskiej-Curie 2, 60-965 Poznań

## Związki siarki jako modyfikatory w powłokach z poli(sulfidu 1,4-fenyleneowego)

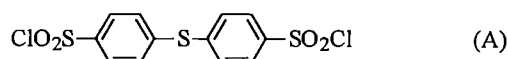
### SULFUR COMPOUNDS AS MODIFIERS IN POLY(1,4-PHENYLENE SULFIDE) COATINGS

**Summary** — Two sulfur compounds, *viz.*, 4,4'-thiobis(benzene disulfochloride) and 4,4'-dimercaptodiphenyl sulfide, were added as respectively chain extender and crosslinker type modifiers to poly(1,4-phenylene sulfide) dispersed in ethylene glycol. The dispersion was applied on steel surface. Thickness, adhesion to substrates that were or were not sand-blasted, and elasticity of the resulting poly(1,4-phenylene sulfide) coatings were examined in relation to modifier type and amount and to the content of titanium white (Tables 1, 3).

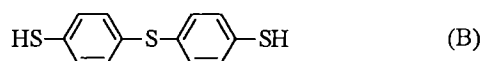
**Key words:** poly(1,4-phenylene sulfide), modification of coatings, 4,4'-thiobis(benzene disulfochloride), 4,4'-dimercaptodiphenyl sulfide.

Poli(sulfid 1,4-fenyleneowy) [PPS] jest polimerem specjalnym, służącym do otrzymywania powłok chemo-utwardzalnych i termoutwardzalnych, charakteryzującym się dużą wartością wskaźnika płynięcia w stanie stopionym. Ta właściwość utrudnia jednak otrzymywanie powłok, ponieważ polimer łatwo spływa z pokrytych nim powierzchni. W celu zapobiegania temu zjawisku do kompozycji powłokowych wprowadza się dodatki sieciujące. Są one szczegółowo opisane w literaturze patentowej [1—8].

W Zakładzie Polimerów Instytutu Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Poznańskiej w ostatnich latach prowadzono badania dotyczące sieciującego działania wybranych małowczątkowych związków organicznych na PPS [9—11]. Na podstawie oceny ich zdolności sieciujących, opartej na badaniach rentgenograficznych, oraz stopnia wpływu na właściwości polimeru [12] jako dodatki do powłok wytypowano dwa związki:



4,4'-tiobis(benzenodisulfochlorok)



sulfid 4,4'-dimerkaptodifenyłowy

Sulfid 4,4'-dimerkaptodifenyłowy (B) działa jak typowy czynnik sieciujący, natomiast 4,4'-tiobis(benzenodisulfochlorok) (A) jest raczej przedłużaczem łańcucha.

Celem niniejszej pracy była ocena wpływu tych związków na właściwości otrzymywanych z ich udziałem powłok PPS nakładanych na powierzchnię stali. W literaturze fachowej nie znaleźliśmy informacji dotyczących modyfikacji powłok tymi dodatkami.

### CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

#### Materiały

“Ryton P-3” — poli(sulfid 1,4-fenyleneowy) — produkcji Phillips Petroleum Co. przeznaczony do otrzymywania grubych powłok.

Glikol etylenowy cz. — PPH Odczynniki Chemiczne, Gliwice.

Dwutlenek tytanu — TiO<sub>2</sub> (rutyl) — Bayer, Leverkusen.

Sulfid 4,4'-dimerkaptodifenyłowy — zsyntetyzowany w Zakładzie Polimerów Instytutu Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Poznańskiej wg [13].

4,4'-Tiobis(benzenodisulfochlorok) — zsyntetyzowany j.w. wg [14].

## Sposób postępowania

Dyspersje PPS w glikolu etylenowym oraz płytki ze stali St 3 (PN-74/C-81513) przygotowywano według metodyki opisanej we wcześniejszej pracy [15]. Zastosowane w badaniach receptury zawiera tabela 1. Zgodnie z metodyką opisaną również w pracy [15], dyspersje te nanoszono na stalowe płytki i utwardzono w piecu w temp. 300°C w atmosferze powietrza, uzyskując powłoki do dalszych badań.

**Tabela 1.** Receptury dyspersji PPS w glikolu etylenowym  
**Table 1.** Formulation of poly(1,4-phenylene sulfide) dispersion in ethylene glycol

| Lp. <sup>*)</sup> | Zawartość TiO <sub>2</sub> , g | Modyfikator |                                 |
|-------------------|--------------------------------|-------------|---------------------------------|
|                   |                                | rodzaj      | Zawartość % mas. w stos. do PPS |
| 0                 | 2,0                            | —           | —                               |
| I                 | 2,0                            | A           | 3                               |
|                   | 2,0                            | A           | 5                               |
|                   | 2,0                            | A           | 10                              |
|                   | 2,0                            | A           | 20                              |
| II                | 2,5                            | A           | 3                               |
|                   | 2,5                            | A           | 5                               |
|                   | 2,5                            | A           | 10                              |
|                   | 2,5                            | A           | 20                              |
| III               | —                              | A           | 3                               |
|                   | —                              | A           | 5                               |
|                   | —                              | A           | 10                              |
|                   | —                              | A           | 20                              |
| IV                | 2,0                            | B           | 3                               |
|                   | 2,0                            | B           | 5                               |
|                   | 2,0                            | B           | 10                              |
|                   | 2,0                            | B           | 20                              |
| V                 | 2,5                            | B           | 3                               |
|                   | 2,5                            | B           | 5                               |
|                   | 2,5                            | B           | 10                              |
|                   | 2,5                            | B           | 20                              |
|                   | 2,5                            | B           | 20                              |
| VI                | —                              | B           | 3                               |
|                   | —                              | B           | 5                               |
|                   | —                              | B           | 10                              |
|                   | —                              | B           | 20                              |
|                   | —                              | B           | 20                              |

<sup>\*)</sup> W skład każdej receptury wchodzi 10 g PPS i 15 cm<sup>3</sup> glikolu etylenowego.

## Badanie właściwości powłok

Powierzchnie powłok oceniano wizualnie za pomocą szkła powiększającego, stosując trzykrotne powiększenie.

Grubość powłok określano jako różnicę grubości płytki pokrytej polimerem i grubości płytki nie pokrytej. Pomiar wykonywano przy użyciu śruby mikrometrycznej z dokładnością do 5 μm zgodnie z PN-93/C-81515.

Elastyczność powłok badano wg PN-76/C-81528 metodą zginania płytki wokół sworznia o określonej śred-

nicy. Elastyczność jest określona najmniejszą średnicą sworznia, nie powodującą powstawania śladów pęknięć zginanej powłoki lub odstawania jej od podłoża.

Przyczepność powłoki do podłoża piaskowanego i niepiaskowanego zbadano zgodnie z PN-80/C-81531, stosując nóż krążkowy typu B.

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Stosując różne receptury (tabela 1) otrzymaliśmy sześć rodzajów modyfikowanych powłok PPS nakładanych na powierzchnię stali oraz powłokę

**Tabela 2.** Wygląd zewnętrzny powłok PPS  
**Table 2.** External appearance of PPS coatings

| Lp. wg tabeli 1 | Wygląd powłoki                           |
|-----------------|--|
| 0               | ciągła, z połyskiem, ciemnobrązowa       |
| I               | ciągła, matowa, jasnobrązowa             |
| II              | ciągła, matowa, jasnobrązowa             |
| III             | ciągła, matowa, brunatna                 |
| IV              | ciągła, z połyskiem, brązowa             |
| V               | ciągła, z połyskiem, jasnobrązowa        |
| VI              | ciągła, bardzo błyszcząca, ciemnobrązowa |

**Tabela 3.** Właściwości powłok  
**Table 3.** Physical property data of PPS coatings

| Lp. wg tabeli 1 | Grubość powłoki mm | Przyczepność (podłoże piaskowane) | Przyczepność (podłoże niepiaskowane) | Elastyczność, cm |     |
|-----------------|--------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|------------------|-----|
| 0               | 90                 | 1                                 | 3                                    | 2,0              |     |
|                 | I                  | 100                               | 1                                    | 3                | 1,6 |
|                 |                    | 90                                | 1                                    | 3                | 1,2 |
|                 |                    | 90                                | 1                                    | 3                | 1,2 |
| 90              |                    | 1                                 | 3                                    | 1,6              |     |
| II              | 100                | 1                                 | 3                                    | 1,2              |     |
|                 | 110                | 1                                 | 3                                    | 1,2              |     |
|                 | 100                | 1                                 | 3                                    | 1,0              |     |
|                 | 90                 | 1                                 | 3                                    | 1,2              |     |
| III             | 100                | 1                                 | 3                                    | 1,2              |     |
|                 | 100                | 1                                 | 3                                    | 0,5              |     |
|                 | 110                | 1                                 | 3                                    | 0,5              |     |
|                 | 110                | 1                                 | 3                                    | 0,5              |     |
| IV              | 90                 | 1                                 | 3                                    | 0,5              |     |
|                 | 80                 | 1                                 | 3                                    | 0,5              |     |
|                 | 80                 | 1                                 | 3                                    | 0,5              |     |
|                 | 90                 | 1                                 | 3                                    | 0,5              |     |
| V               | 100                | 1                                 | 3                                    | 0,5              |     |
|                 | 90                 | 1                                 | 3                                    | 0,5              |     |
|                 | 100                | 1                                 | 3                                    | 0,5              |     |
|                 | 90                 | 1                                 | 3                                    | 0,5              |     |
| VI              | 80                 | 1                                 | 3                                    | 0,5              |     |
|                 | 80                 | 1                                 | 3                                    | 0,5              |     |
|                 | 110                | 1                                 | 3                                    | 0,5              |     |
|                 | 90                 | 1                                 | 3                                    | 0,5              |     |

odniesienia otrzymaną z PPS i  $\text{TiO}_2$ , bez dodatków modyfikujących. Wygląd zewnętrzny powłok PPS przedstawia tabela 2, a ich właściwości — tabela 3.

Powłoki mają brązową barwę o różnym stopniu natężenia. Powłoki niezawierające bieli tytanowej (receptury III i VI) są ciemnobrązowe, te, które zawierają 4,4'-tiobis(benzenodisulfochlorkek) (modyfikator A, receptury I—III) są matowe, natomiast pozostałe mają połysk.

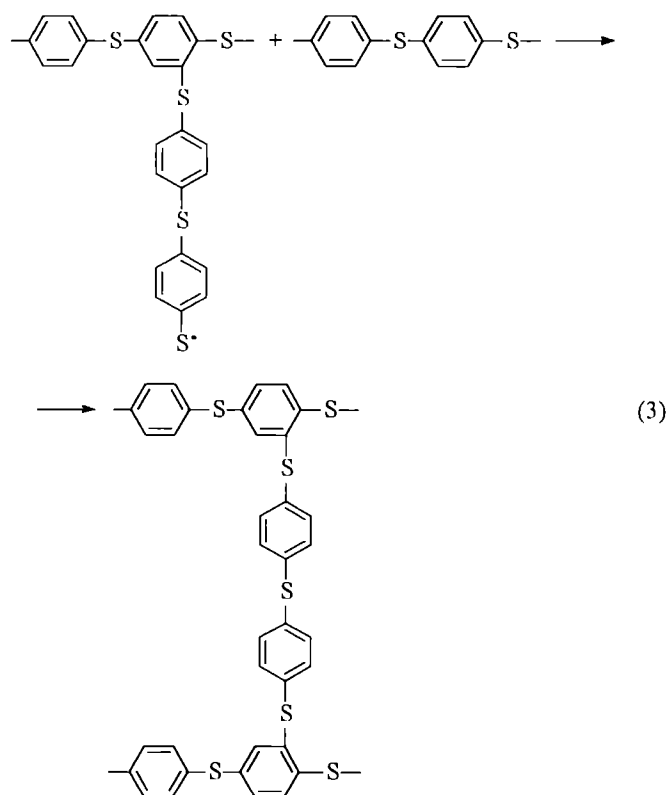
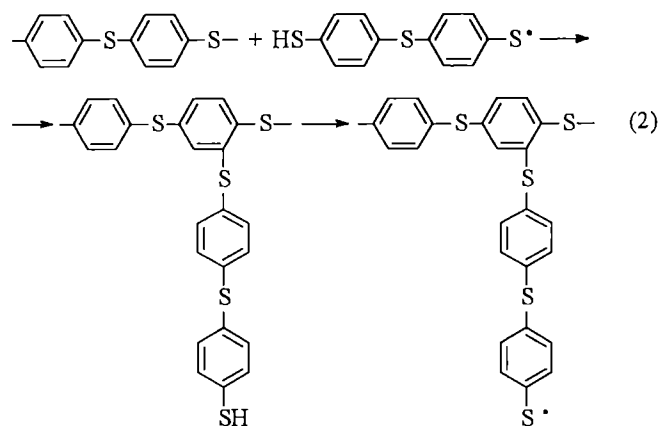
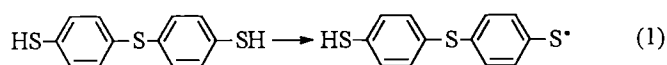
Grubość powłok uzyskanych w wyniku jednorazowego nakładania dyspersji PPS zawiera się w zakresie 80—110  $\mu\text{m}$ . Wyniki zawarte w tabeli 3 świadczą o braku jednoznacznego wpływu składu dyspersji polimerowej na grubość powłoki. Prawdopodobnie decyduje tutaj krotność nakładania. Stwierdziliśmy np., że w przypadku dwukrotnego nakładania otrzymuje się szczelną powłokę grubości ok. 200  $\mu\text{m}$ .

Wszystkie powłoki nakładane na niepiaskowaną powierzchnię stali mają złą do niej przyczepność (stopień przyczepności 3 wg normy PN-80/C-81531), natomiast nałożone na powierzchnię piaskowaną wykazują bardzo dobry stopień przyczepności, równy 1.

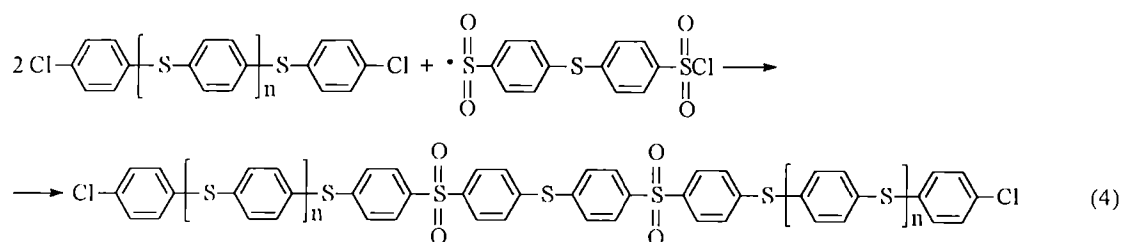
Badane przez nas powłoki różnią się od siebie również elastycznością. Powłoki modyfikowane sulfidem 4,4'-dimerkaptodifenylovym (receptury IV—VI) są bardziej elastyczne — ulegają bowiem zniszczeniu dopiero podczas zginania na sworzniu średnicy 0,5 cm — niż powłoki modyfikowane 4,4'-tiobis(benzenodisulfochlorkiem) (receptury I—III), które pękają przeważnie na sworzniu o większej średnicy. Większość tych ostatnich powłok ulega zniszczeniu podczas zginania na sworzniu o średnicy 1,2—1,6 cm, a jedynie te z nich, które zawierają 5%, 10% lub 20% modyfikatora A i nie mają w swym składzie bieli tytanowej wykazują większą elastyczność. Powłoka odniesienia (receptura 0) bez modyfikatora i bez wypełniacza jest najmniej elastyczna spośród wszystkich przebadanych przez nas powłok. Obecność  $\text{TiO}_2$  powoduje zmniejszanie elastyczności powłok, co jest widoczne na przykładzie serii próbek modyfikowanych disulfochlorkiem (receptury I—III). Efekt ten nie występuje w przypadku powłok modyfikowanych dimerkaptanem; jego działanie sieciujące jest bowiem prawdopodobnie tak silne, że maskuje wpływ napętniacza.

Przedstawione wyniki badań elastyczności powłok są zgodne z poglądami na temat mechanizmu sieciowania PPS. Port i Still [16] wyjaśnili ważną rolę końcowych grup tiolowych podczas sieciowania tego polimeru. Grupy tiolowe są źródłem rodników  $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^\bullet$  lub  $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}_2^\bullet$ , które według tych autorów biorą udział w

podstawowej reakcji sieciowania, tzn. rodnikowej substitucji aromatycznej [16], [reakcje (1), (2) i (3)].



W strukturze polimeru usieciowanego sulfidem 4,4'-merkaptodifenylovym występują też wiązania disulfidowe pochodzące z rodników  $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}_2^\bullet$ . Wiązania te w znacznie mniejszym stopniu ograniczają sztywność usieciowanego PPS niż wiązania monosulfidowe



(z rodników  $C_6H_5-S^*$ ). Zjawisko to tłumaczy wspomnianą już, większą elastyczność tego rodzaju produktów (por. tabela 3). Przyczyną tego, że powłoki modyfikowane disulfochlorkiem mają większą elastyczność niż powłoki niemodyfikowane nim jest odmienny mechanizm oddziaływania modyfikatora z PPS. Mianowicie, atomy chloru związanego w grupie sulfochlorowej [17] łatwo odszczepiają się, w wyniku czego powstają rodniki sulfonylowe, będące reaktywnymi związkami przejściowymi. Są one jednak zbyt stabilne, aby wyeliminować wodór z pierścieni aromatycznych, mogą natomiast brać udział w reakcji substytucji wg równania (4).

W wyniku tej reakcji następuje przedłużenie łańcucha, które powoduje zwiększenie giętkości powłok i wzrost ich elastyczności.

#### PODSUMOWANIE

Zastosowanie modyfikatorów wpływa dodatnio na elastyczność powłok z PPS. Optymalna ilość badanych modyfikatorów powodująca powstawanie powłok najlepszej elastyczności wynosi 5% mas. w przypadku 4,4'-tiobis(benzenodisulfochlorku) oraz nie więcej niż 3% mas. w przypadku sulfidu 4,4'-dimerkaptodifenylowego.

Pracę finansowano z DS32/282/98.

#### LITERATURA

1. *Pat. USA* 4 036 822.
2. *Pat. USA* 4 012 539.
3. *Pat. USA* 3 856 560.
4. *Pat. USA* 3 998 767.
5. *Pat. USA* 4 377 660.
6. *Pat. USA* 4 424 338.
7. *Pat. USA* 4 421 910.
8. *Pat. USA* 3 931 419.
9. Wejchan-Judek M., Perkowska B., Karska B.: *J. Mat. Sci. Lett.* 1993, **12**, 93.
10. Wejchan-Judek M., Żuk A.: *Pol. Deg. & Stab.* 1985, **11**, 55.
11. Wejchan-Judek M.: *Pol. Deg. & Stab.* 1986, **16**, 307.
12. Dane niepublikowane.
13. Wejchan-Judek M., Perkowska-Śpiewak B.: *Synth. Com.* 1998, **28**, nr 2, 197.
14. Wejchan-Judek M., Perkowska-Śpiewak B.: praca niepublikowana.
15. Hańczak H., Perkowska B., Wejchan-Judek M., Żuk A.: *Inż. Mat.* 1998, **2**, nr 43, 48.
16. Port A. B., Still R. H.: *Pol. Deg. & Stab.* 1980, **2**, 1.
17. Patai S., Rappoport Z., Stirling C. J. M.: "The Chemistry of Sulphones and Sulphoxides", J. Wiley & Sons Ltd., 1988.

Otrzymano 27 XI 1998 r.