———— СТРУКТУРА И СВОЙСТВА —

УЛК 541.64:546.312

ВЛИЯНИЕ ВОДЫ НА ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНА

© 2022 г. А. С. Шабаев^а, Э. В. Хакяшева^{а,*}, С. Ю. Хаширова^а

^a Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова. Центр прогрессивных материалов и аддитивных технологий 360004 Нальчик, ул. Чернышевского, 173, Россия *e-mail: elinakhakvash@mail.ru

Поступила в редакцию 13.05.2022 г. После доработки 23.06.2022 г. Принята к публикации 01.08.2022 г.

Термогравиметрические исследования термостойкости полиэфирэфиркетона указывают на начало термо- и термоокислительной деструкции полимера при температурах около 500°С. Пиролитическая газовая хроматография позволяет обнаружить начало деструктивных процессов в полиэфирэфиркетоне намного раньше, в условиях его экструзионной переработки. Приводятся результаты исследования влияния воды на термические свойства стабилизированного добавками фосфорсодержащего соединения "Hostanox P-EPQ" и нестабилизированного полиэфирэфиркетона. Установлена взаимосвязь между содержанием стабилизатора и устойчивостью полимера к процессам термо- и термоокислительной деструкции, а также термогидролиза полиэфирэфиркетона.

DOI: 10.31857/S2308112022700171

Существует довольно много работ, посвященных изучению термической и термоокислительной деструкции полисульфонов, полиарилатсульфонов, полиимидов, полиэфиркетонов и т.д., в которых были предложены механизмы их разрушения [1–4].

Один из самых востребованных в этом ряду полиэфирэфиркетон (ПЭЭК) изучался со времени его первого синтеза до многочисленных вариантов его модификации и стабилизации. Исследования относятся к широкому спектру структурных, технологических и эксплуатационных характеристик ПЭЭК: его огнестойкости, термостойкости по результатам термогравиметрических испытаний [5], реологических свойств [6], вязкости и деформационно-прочностных характеристик [7, 8]. Установлены температурно-временные режимы эксплуатации полимера в различных средах.

Термогравиметрический анализ обычно используется для оценки термостабильности ПЭЭК по температуре начала деструкции полимера, и она по результатам ТГА обычно соответствует значениям выше 500°С [4, 5]. В газохроматографических исследованиях было обнаружено, что поглощение кислорода и выделение газообразных продуктов распада ПЭЭК наблюдается уже в условиях экструзионной переработки [9], что вызывает интерес к исследованию термостойкости

ПЭЭК при температурах до 500° С. Результаты ряда работ, выполненных в этом направлении [9—13], подтверждают его актуальность.

Отличительной особенностью практически всех исследований было обнаружение воды в процессах пиролиза, которая существенно влияла на процессы разрушения полимерных материалов.

Из всех известных термостойких полимеров наиболее чувствительны к термогидролизу полиарилаты, полиэфирсульфоны, полиимиды [10—13]: при проведении пиролиза во влажной среде начало разложения этих полимеров смещается к более низким температурам на $50-100^{\circ}$ C.

В работах по изучению влияния воды, режимов сушки полимерных материалов на их термические и физико-механические свойства [14—16] было показано, что именно процессы термогидролиза полимера заметно ухудшают как физикомеханические, так и термические характеристики полученных изделий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили с использованием газового хроматографа "Цвет-800" с детектором по теплопроводности по методике, описанной в работах [17, 18]. Воду вводили непосредственно в ячейку с образцом с помощью микрошприца.

Термогравиметрические исследования выполняли на воздухе и в атмосфере азота согласно ГОСТ 29127-91 на приборе ТГА 4000 фирмы "Perkin

Elmer". Скорость подъема температуры 5 град/мин, температурный диапазон — от 30 до 750°C.

Использовали ПЭЭК

Полученный в лаборатории Центра прогрессивных материалов и аддитивных технологий Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова.

Синтез ПЭЭК проводили реакцией поликонденсации 1,4-дигидроксибензола с 4,4'-дифторбензофеноном при 320°C в течение 5 ч в дифенилсульфоне:

$$HO \longrightarrow OH + F \longrightarrow C \longrightarrow F \xrightarrow{K_2CO_3} - O \longrightarrow O \longrightarrow C \longrightarrow O$$

По окончании синтеза дифенилсульфон экстрагировали изопропиловым спиртом и ацетоном. Полимеры сушили под вакуумом при температуре 150°C в течение 12 ч [14].

Некоторые характеристики полученного полимера: температура стеклования 147° С, температура плавления 342.4° С, приведенная вязкость $0.55\,\mathrm{дл/r}$ (25° С, 0.5%-ный раствор в концентрированной серной кислоте); температуры 2 и 5% потерь массы в инертной среде (азот) составляют соответственно 549 и 560° С, на воздухе — 530 и 550° С.

В качестве стабилизатора использовали фосфорорганическое соединение следующего строения:

$$\begin{bmatrix} + & & & \\ + & & & \\ + & & & \\ & & & \end{bmatrix}_2$$

Выбор стабилизатора обусловлен относительно высокой ММ (1035) и небольшой скоростью потери массы при температурах от 300 до 450°С, которые соответствуют температурам переработки полимера в изделия.

Стабилизацию образцов осуществляли смешиванием в расплаве. Гранулы исходного и стабилизированного ПЭЭК получали экструдированием в расплаве порошков полимера и стабилизатора на лабораторном двухшнековом

экструдере марки "Twin Tech Screw 10 mm" (Великобритания); компоненты предварительно смешивали в высокоскоростном дезинтеграторе "VLM-02B".

Температура переработки ПЭЭК составляла 380°С, средняя скорость вращения шнеков экструдера во время переработки 120 об/мин, скорость подачи материала 55 об/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Слабым местом термостойких конструкционных полимерных материалов, таких как полисульфоны, полимиды, полиарилаты, полиэфиркетоны, является негативное влияние воды (сорбционной или образующейся в процессе переработки в изделия) на термические и физикомеханические свойства. Считается, что наиболее устойчивы к такому влиянию полиэфиркетоны.

Исследования методом термогравиметрического анализа [9] показали, что для ПЭЭК в инертной среде потеря 2 и 5% массы соответствует температурам 550 и 560°C соответственно, при этом разложение полимера происходит в одну стадию с образованием 50% коксового остатка. На воздухе потери массы 2 и 5% соответствуют температурам 530 и 550°C. Ход кривой потери массы в данном случае позволяет выделить две явно выраженные стадии. Первая стадия отвечает за реакции разрыва основной полимерной цепи, скорость которых указывает на радикально-цепной механизм разрушения. На второй стадии скорость потери массы явно уменьшается, что свидетельствует о переходе радикально-цепного механизма в реакции горения (полимер выгорает полностью).

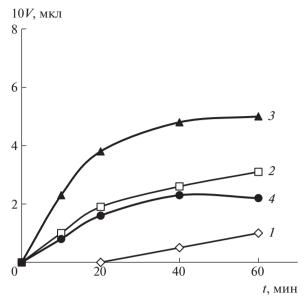


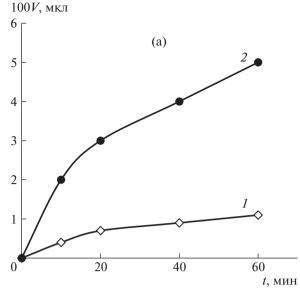
Рис. 1. Кинетические кривые образования воды при температуре пиролиза ПЭЭК, равной 425 (I), 450 (Z), 475 (Z) и 500°C (Z).

Несмотря на высокие температуры начала потери массы ПЭЭК, с помощью газовой хроматографии было обнаружено интенсивное газообразование в изотермических режимах (время пиролиза до 60 мин) [9]. В связи с этим отдельное внимание было уделено исследованию образования воды в процессе термической деструкции при температурах 425—500°C.

Как видно на рис. 1, при 425° С вода в полимере появляется через 20 мин и вплоть до $T=475^{\circ}$ С количество воды с течением времени возрастает. Однако дальнейшее повышение температуры (кривая для $T=500^{\circ}$ С) приводит к ее уменьшению. Такое поведение мы связываем с термогидролизом ПЭЭК. Для выяснения механизма влияния воды на термические характеристики данного полимера необходимо исследовать образование основных продуктов разложения при принудительном дозировании воды в реакционную смесь при более низких температурах.

Исходя из результатов, представленных на рис. 1, для термогидролиза были выбраны температура 450° С и количество дозируемой воды 1 мкл. В этих условиях основными газообразными продуктами деструкции оказались водород и диоксид углерода. Кроме них обнаружены следовые количества СО и СН₄. Среди жидких продуктов идентифицированы незначительные количества фенола, бензола и толуола.

Представленные на рис. 2а кинетические кривые выделения водорода показывают, что введение воды в зону пиролиза увеличивает выход водорода в несколько раз. Аналогичная картина на-



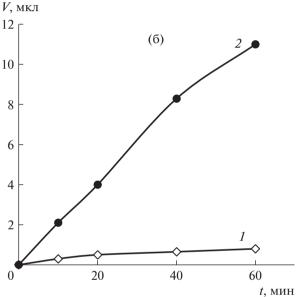


Рис. 2. Кинетические кривые образования водорода (а) и диоксида углерода (б) при $T=450^{\circ}\mathrm{C}$ исходного ПЭЭК (*I*) и ПЭЭК при введении воды в зону пиролиза (*2*).

блюдается на кинетических кривых образования диоксида углерода (рис. 2б).

Ранее было установлено [9], что при термической деструкции ПЭЭК основным источником образования водорода при низких температурах служат процессы структурирования, а при более высоких температурах — гомолитический распад основной полимерной цепи, сопровождающийся разрушением бензольного кольца. Источником образования диоксида углерода являются разрушение кетонной и простой эфирной связей.

Присутствие воды при 450°С катализирует гетеролитическое расщепление полимерных цепей ПЭЭК по аналогии с полиарилатами, полиариленфталидами [19].

Значительное увеличение выхода ${\rm CO_2}$ при термогидролизе свидетельствует о разрушении

прежде всего кетонной группы, которое может происходить по двум направлениям:

$$\begin{array}{c} & & & \\ & &$$

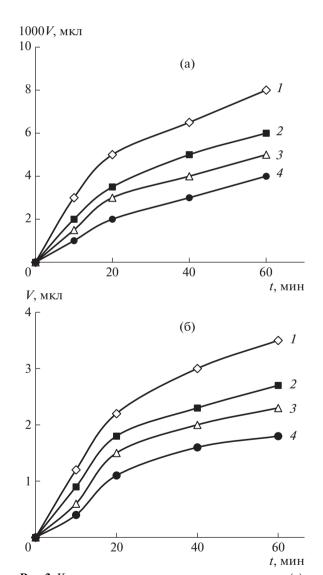


Рис. 3. Кинетические кривые выделения водорода (а) и диоксида углерода (б) при 450° С. Содержание стабилизатора Hostanox "P-EPQ" 0.5 (I), 1.0 (Z), 1.5 (Z) и 2.0% (Z).

В первом случае гидроксильная концевая группа способна присоединяться к основной макромолекуле цепи, образуя сшитые структуры с выделением атомарного водорода. Во втором случае с образованием диоксида углерода возникающие концевые группы весьма активны, их взаимодействие с макромолекулой практически всегда приводит к разрыву цепи.

Возрастающий с каждым годом интерес к ПЭЭК как к суперконструкционным материалам обусловлен сочетанием в нем высоких физико-механических и термических свойств. Вместе с тем изготовление изделий из них связано с высокими температурами переработки, при которых он подвержен как термической и термоокислительной деструкции, так и термогидролизу. Учитывая результаты исследования влияния фосфорсодержащих стабилизаторов на термическую и термоокислительную деструкцию ПЭЭК [20—22], для улучшения стабильности полиэфиркетонов к термогидролизу нами был использован наиболее перспективный стабилизатор Hostanox "P-EPQ" с содержанием 0.5—2.0%.

Представленные кинетические кривые выделения водорода при температуре 450°С показали (рис. 3а), что уже при содержании стабилизатора 0.5% выход водорода меньше, чем у исходного образца, не подверженного влиянию воды (рис. 2а).

Несколько другая картина наблюдается на кинетических кривых выделения CO_2 (рис. 36). Для образцов, подверженных термогидролизу, при всех концентрациях стабилизатора выход диоксида углерода в разы меньше, чем у нестабилизированного образца; вместе с тем у не подверженного термогидролизу исходного образца содержание CO_2 в продуктах разложения несколько меньше (рис. 3а).

Таким образом, выявленные закономерности образования водорода и диоксида углерода при

термогидролизе стабилизированных ПЭЭК указывают на возможность сохранения основной структуры полимеров в условиях экструзионной переработки без риска ухудшения их технологических и эксплуатационных характеристик.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Коршак В.В.* Химическое строение и температурные характеристики полимеров. М.: Наука, 1970.
- 2. *Бюллер К.У.* Тепло- и термостойкие полимеры. М.: Химия, 1984.
- 3. *Михайлин Ю.А*. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, 2006.
- 4. Patel P., Hull T.R., McCabe R.W., Flath D., Grasmeder J., Percy M.E. // Polym. Degrad. Stab. 2010. V. 95. № 5. P. 709.
- 5. *Patel Parina*. Investigation of the fire behaviour of PEEK-based polymers and compounds, Doctoral Thesis (University of Central Lancashire, 2011).
- Galloway J., Hoffman R., Bhatt S. // Proc. Annual Techn. Conf. ANTEC. Cincinnati, Ohio, 2007. P. 3077.
- 7. Zhou Zheng, Zhou Fu-gui, Zhang Shu-ling, Mu Jian-xin, Yue Xi-gui, Wang Gui-bin // Chem. Res. Chinese Universities. 2012. V. 28. № 5. P. 907.
- 8. *Шабаев А.С., Жанситов А.А., Кучменова Л.Х., Хаширова С.Ю.* // Матер. XIII Междунар. науч.-практич. конф. "Новые композиционные материалы". Нальчик, 2017. С. 293.
- Шабаев А.С., Жанситов А.А., Башоров М.Т., Локьяева З.А., Чеченов И.З., Ржевская Е.В., Хаширов А.А. // Изв. Кабардино-Балкарского гос. ун-та. 2017. Т. VII. № 2. С. 64.
- 10. Коршак В.В. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул. М.: Наука. 1968.
- 11. *Краснов Е.П., Савинов В.М., Соколов Л.Б., Логунова В.И., Беляков В.К., Полякова Т.А.* // Высокомолек. соед. А. 1966. Т. 2. № 3. С. 380.

- 12. Шелгаев В.Н., Шабаев А.С., Микитаев А.К., Коршак В.В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 10. С. 2165.
- 13. Шелгаев В.Н., Шабаев А.С., Микитаев А.К., Коршак В.В. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 11. С. 2315.
- 14. Хакяшева Э.В., Шабаев Ф.С., Хаширова С.Ю. // Изв. Кабардино-Балкарского гос. ун-та. 2018. Т. 8. № 3. С. 68.
- 15. Шабаев А.С., Мамхегов Р.М., Хаширова С.Ю., Долбин И.В. // Матер. XV Междунар. науч.-практич. конф. "Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения". Нальчик, 2019. С. 428.
- 16. *Шабаев А.С., Долбин И.В., Хаширова С.Ю., Давыдова В.В.* // Матер. XVI Междунар. науч.-практич. конф. "Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения". Нальчик, 2020. С. 483.
- 17. Шабаев А.С., Молоканов Г.О., Хаширова С.Ю., Микитаев А.К. Пат. 2693738. Россия.
- 18. Shabaev A.S., Zhansitov A.A., Kurdanova Zh.I., Khashirova S. Yu., Mikitaev A.K. // Polymer Science B. 2017. V. 59. № 2. P. 216.
- Kraikin V.A., Kuznetsov S.I., Laktionov V.M., Salazkin S.N. // Polymer Science A. 2002. V. 44. № 5. P. 518.
- 20. Shabaev A.S., Zhansitov A.A., Khakyasheva E.V., Khashirova S.Y. // Polymer Science B. 2019. V. 61. № 5. P 582
- Хакяшева Э.В. Дис. ... канд. техн. наук. Нальчик: КБГУ, 2019.
- Khakyasheva E.V., Shetov R.A., Khashirova S.Yu. // Selected peer-reviewed full text paper XVII International Scientific and practical Conference "New Polymer Composite Materials III" (NPCM 2021). Key Engineering Materials Submitted. 2021. V. 899. P. 576.