

**ХАКЯШЕВА ЭЛИНА ВАЛЕРЬЕВНА**

**ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ  
ТЕРМОСТАБИЛИЗАТОРОВ НА ТЕРМИЧЕСКУЮ И  
ТЕРМООКСИЛИТЕЛЬНУЮ ДЕСТРУКЦИЮ ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНА**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

**АВТОРЕФЕРАТ**

Диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Нальчик – 2019

Работа выполнена в Центре прогрессивных материалов и аддитивных технологий федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» (г. Нальчик)

**Научный руководитель:** **Хаширова Светлана Юрьевна**  
доктор химических наук, профессор

**Официальные оппоненты:** **Бадамшина Эльмира Рашатовна**  
доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук (г. Черноголовка), заместитель директора

**Ваганов Глеб Вячеславович**  
кандидат технических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук (г. Санкт-Петербург), старший научный сотрудник Лаборатории механики полимеров и композиционных материалов

**Ведущая организация:** **Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН (ИСПМ РАН), г. Москва**

Защита диссертации состоится «24» декабря 2019 г. в 10.00 на заседании диссертационного совета Д 212.076.09 при ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» по адресу: 360004, КБР, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, главный корпус, ауд. 203.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова (<http://www.diser.kbsu.ru>).

Автореферат разослан «\_\_» ноября 2019 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
к.х.н.

Долбин Игорь Викторович

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Современный уровень развития стратегически важных отраслей промышленности – авиакосмической, машиностроительной, нефтедобывающей и других предъявляет повышенные требования к конструкционным пластикам. Поэтому одним из активно развивающихся направлений полимерной химии является поиск путей, позволяющих не только довести до предельно возможных значений физико-механические и технологические показатели материала, но и сохранить их в возможно более широком температурном интервале.

Возрастающий с каждым годом интерес к суперконструкционному полимеру – полиэфирэфиркетону (ПЭЭК), обусловлен именно сочетанием в нем высоких физико-механических и термических свойств. Вместе с тем изготовление конструкционных изделий из ПЭЭК связано с высокими температурами переработки, а чем выше температура переработки и эксплуатации пластика, тем более он подвержен термо- и термоокислительной деструкции. Очевидно, что качество и надежность изделий на основе полиэфирэфиркетонов будут в значительной степени зависеть от эффективности его термостабилизации.

Для расширения областей применения ПЭЭК в условиях ужесточения параметров эксплуатации современной техники крайне необходима информация о закономерностях и специфических особенностях его термостабилизации. Однако до сих пор в литературе отсутствует достаточный объем данных, который может стать основой выбора эффективного стабилизатора, оптимального содержания его в ПЭЭК для сохранения устойчивости в заданном температурном диапазоне.

Учитывая сказанное, детальное исследование изменения структурных характеристик ПЭЭК при кратковременном и длительном воздействии высоких температур, выявление и исследование закономерностей стабилизирующего действия фосфорсодержащих стабилизаторов различной структуры на термическую и термоокислительную деструкцию полиэфирэфиркетона, выявление их оптимальных содержаний в полимере представляется актуальным с научной и практической точки зрения.

**Цель работы** – изучение особенностей и закономерностей термической и термоокислительной деструкции полиэфирэфиркетона и возможности его стабилизации фосфорсодержащими соединениями различной структуры для направленного регулирования свойств полимерного материала в условиях переработки и эксплуатации.

В работе поставлены и решены следующие основные задачи:

- исследование особенностей и закономерностей термической и термоокислительной деструкции ПЭЭК;
- исследование влияния условий сушки на термическую деструкцию ПЭЭК;
- оценка влияния фосфорсодержащих стабилизаторов бис(2,4-дигретбутилфенил)пентаэритрол дифосфита (Chinox 626), тетраакис(2,4-дигретбутилфенил)-4,4'-бифенилдифосфонита (Hostanox «P-EPQ»), трис(2,4-дигретбутилфенил)фосфита (Ethaphos 368) на процессы термической и термоокислительной деструкции ПЭЭК и выявление наиболее эффективных стабилизаторов;
- исследование кинетики термоокисления ПЭЭК в присутствии различных концентраций фосфорсодержащих стабилизаторов при температурах 350-500 °С;
- исследование концентрационных зависимостей эффективности стабилизаторов и определение их оптимального содержания в ПЭЭК;

- выявление фосфорсодержащего стабилизатора, обеспечивающего максимальную термостабильность полимера при переработке и эксплуатации;
- исследование термостабильности стабилизированных образцов.

### **Научная новизна**

Впервые исследовано влияние ряда фосфорсодержащих стабилизаторов бис(2,4-ди-третбутилфенил)пентаэритрол дифосфита (Chinox 626), тетраакис(2,4-ди-трет-бутилфенил)-4,4'-бифенилдифосфонита (Hostanox «P-EPQ»), трис(2,4-ди-трет-бутилфенил)фосфита (Ethaphos 368) на термостабильность ПЭЭК в области температур переработки и начала потери массы.

Изучена кинетика термоокисления ПЭЭК в присутствии различных концентраций фосфорсодержащих стабилизаторов в температурном интервале 350-500 °С.

Впервые изучена термическая деструкция ПЭЭК в зависимости от условий сушки образцов перед переработкой;

Показано, что стабилизирующий эффект исследованных фосфорсодержащих соединений связан с нейтрализацией радикалов и активных атомов водорода, образующихся при структурировании и гомолитическом распаде ПЭЭК.

Выявлено, что оптимальный стабилизирующий эффект достигается при использовании стабилизатора тетраакис(2,4-ди-трет-бутилфенил)-4,4'-бифенилдифосфонита (Hostanox «P-EPQ»).

Определено оптимальное содержание фосфорсодержащих стабилизаторов в ПЭЭК в зависимости от их структуры, обеспечивающее его максимальную термостойкость.

### **Теоретическая и практическая значимость**

Выявленные закономерности поведения стабилизированного и нестабилизированного ПЭЭК в условиях термического и термоокислительного воздействия при различных температурах показывают возможность направленного регулирования глубины процессов его термической деструкции для переработки и эксплуатации без риска ухудшения основных свойств.

Результаты работы внедрены в рецептуры композиционных материалов на основе полиэфирэфиркетона и успешно использованы в АО «Композит», г. Королев для изготовления крепежных деталей (акт прилагается).

Работа выполнена в рамках реализации федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы», утвержденной постановлением Правительства Российской Федерации от 28 ноября 2013 г. №1096 (соглашение № 14.577.21.0240). Идентификатор проекта: RFMEFI57717X0240.

### **На защиту выносятся следующие положения:**

- результаты исследования термостойкости ПЭЭК в окислительной и инертной средах;
- обнаруженные закономерности и механизмы влияния фосфорсодержащих стабилизаторов на термо- и термоокислительную деструкцию ПЭЭК;
- результаты изучения влияния стабилизаторов на термостабильность расплава, вязкость, деформационно-прочностные характеристики и их интерпретация;
- выявленные по результатам исследования комплекса свойств стабилизированного ПЭЭК оптимальные концентрационные интервалы содержания стабилизаторов

Hostanox «P-EPQ» и Ethaphos 368.

**Личный вклад автора.** Автор принимал активное участие в постановке задач работы и планировании экспериментов, в подборе и анализе научной литературы по теме исследования, участвовал во всех исследовательских испытаниях. Автору принадлежит решающая роль в постановке задач, выборе основных методов их решения, получении, обработке и объяснении экспериментальных данных. Результаты, включенные в публикации по теме диссертации, обсуждались совместно с соавторами.

**Апробация работы.** Результаты диссертационной работы представлены и апробированы на XIV Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» (г. Нальчик, 2018), 14-й Международной конференции молодых ученых «Modern Problems of Polymer Science» (г. Санкт-Петербург, 2018), XV Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» (г. Нальчик, 2019 г.), XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (г. Санкт-Петербург, 2019 г.), IV Международной конференции «Современные тенденции развития химии и технологии полимерных материалов» (г. Санкт-Петербург, 2018 г.)

**Публикация результатов.** По материалам диссертации опубликовано 8 печатных работ, в том числе 2 статьи в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России, 3 статьи зарегистрированы в базах данных Scopus и Web of Science.

**Структура и объем работы.** Диссертация изложена на 121 страницах, состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения и списка цитируемой литературы, включающего 101 ссылку, содержит 49 рисунков и 11 таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи, изложена новизна и практическая значимость полученных результатов.

**В первой главе** представлен обзор и критический анализ отечественной и зарубежной литературы, посвященной проблематике повышения термостойкости ПЭЭК. Рассмотрены способы получения (синтеза) полиариленэфиркетонов, методы и результаты изучения термостойкости и других эксплуатационных свойств полиэфирэфиркетонов. Особое внимание уделено описанию механизмов термо- и термоокислительной деструкции ПЭЭК в различных температурных интервалах. По результатам анализа литературы обоснованы актуальность, и перспективность исследования на примере ПЭЭК возможностей стабилизации термостойких полимеров против термической и термоокислительной деструкции.

**Во второй главе** описаны объекты исследования и их характеристики. Представлены и охарактеризованы методы исследования, использованные при выполнении диссертационной работы для изучения структуры, термостойкости, физико-химических, реологических и физико-механических свойств разработанных материалов.

**Третья глава** посвящена обсуждению результатов и состоит из пяти разделов.

### 3.1 Исследование закономерностей термической и термоокислительной дест-

## рукции полиэфирэфиркетона

Исследования деструкции ПЭЭК методом термогравиметрического анализа (рис.1), показали, что в инертной среде (рис. 1, кривая 1) 2% и 5% потери массы соответствуют температурам 549 и 560 °С соответственно. Причем разложение полимера происходит в одну стадию с образованием коксового остатка 50%.

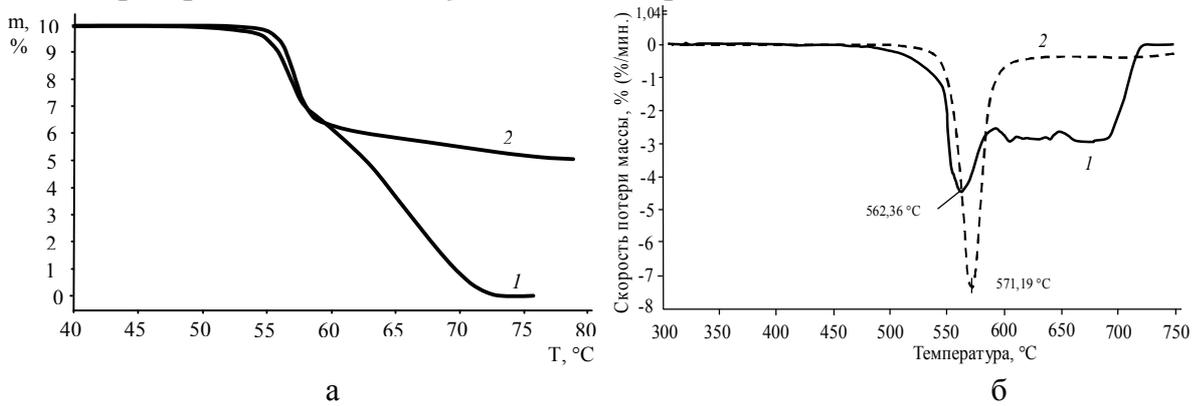


Рисунок 1 – Термогравиметрические (а) и дифференциально термогравиметрические (б) кривые ПЭЭК на воздухе (1) и в азоте (2)

На воздухе (рис. 1, кривая 2) 2% и 5% потери массы соответствуют температурам 530 и 550 °С. Сам ход кривой потери массы, в данном случае имеет две явно выраженные стадии. Первая стадия отвечает за реакции разрыва основной полимерной цепи, скорость которых указывает на радикально-цепной механизм разрушения. На второй стадии при значениях температуры выше 600 °С диффузионные процессы термоокисления (в том числе коксового остатка) начинают преобладать над простыми реакциями горения. Это приводит к наблюдаемому на дифференциальных термогравиметрических кривых заметному уменьшению скорости потери массы.

Для более детального и подробного суждения о характере процессов, протекающих при термодеструкции ПЭЭК, методом газовой хроматографии были изучены закономерности образования основных газообразных продуктов при его пиролизе.

Газохроматографические исследования термической деструкции ПЭЭК показали, что заметное поглощение кислорода наблюдается уже при 300 °С, хотя по данным термогравиметрического анализа (рис.1а) ПЭЭК начинает терять массу при температуре выше 500 °С.

На рис. 2 представлены кинетические кривые поглощения кислорода в зависимости от времени и температуры термостатирования.

Видно, что характер поглощения кислорода не меняется вплоть до 375°C. Очевидно, это связано со способностью ПЭЭК сшиваться при этих значениях температуры, что затрудняет окислительный процесс. При более высоких значениях температуры (400–425 °С) процессы термической деструкции начинают преобладать над процессами сшивания, что неизбежно сказывается на скорости поглощения кислорода.

В ходе термоокислительной деструкции полимеров имеет место выделение газообразных продуктов, которые в основном состоят из оксида и диоксида углерода. Кроме них, образуется незначительное количество водорода (рис. 3) и следовое количество метана.

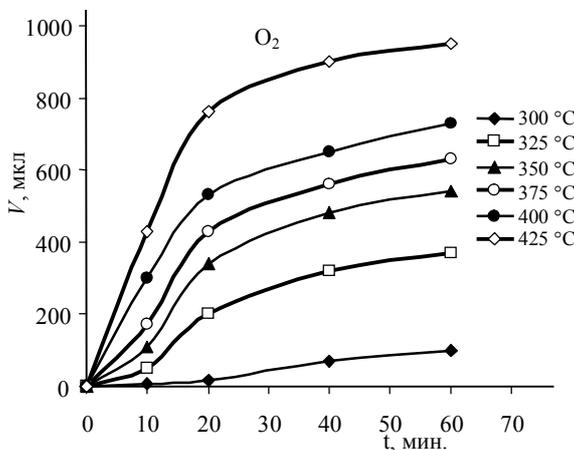


Рисунок 2 – Кинетические кривые поглощения кислорода ПЭЭК при T=300, 325, 350, 375, 400 и 425 °C

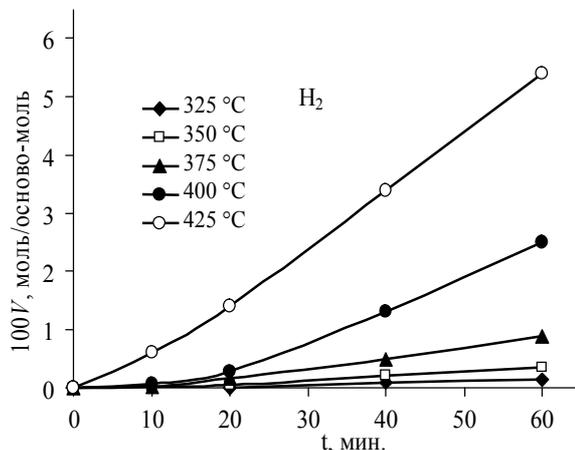
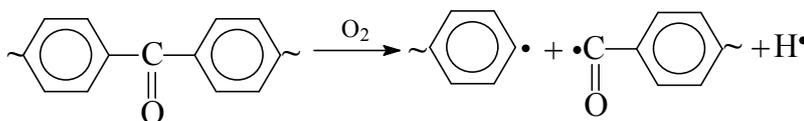


Рисунок 3 – Выделение водорода при термоокислительной деструкции ПЭЭК при T=325, 350, 375, 400 и 425 °C

Количество водорода, образующееся при температуре 325–375 °C, приблизительно соответствует количеству при термической деструкции (рис. 3). Однако при температуре 400–425 °C (термоокислительная деструкция) водорода выделяется в разы больше, чем при термопиролизе. Дополнительным источником образования водорода при этих условиях могут быть процессы окисления ароматических ядер, сопровождающиеся отрывом атома водорода.

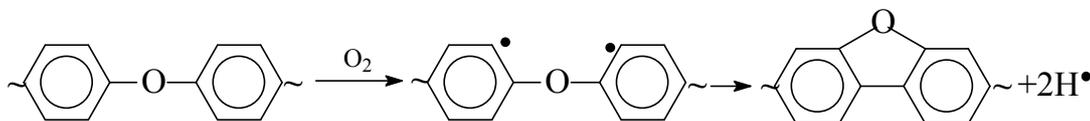
При взаимодействии кислорода с ароматическим ядром происходит отрыв

атома водорода с образованием карбонильного радикала  $\text{Ar}-\overset{\cdot}{\text{C}}=\text{O}$ ,

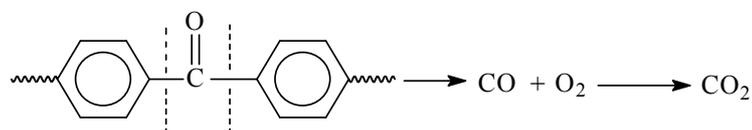


который может быть окислен на воздухе до карбоновой кислоты или превратиться в альдегид с отщеплением атомарного водорода.

Следующая наиболее уязвимая связь в условиях термоокислительной деструкции – простая эфирная связь. В этом случае рекомбинация соседних радикалов, сопровождающаяся высвобождением атомарного водорода, приводит к образованию паркетных структур либо циклических соединений, таких как дибензофуран.



На рис. 4 представлены кинетические кривые выделения CO и CO<sub>2</sub> при термоокислительной деструкции. Видно, что при всех значениях температуры термоокисления CO<sub>2</sub> образуется значительно больше, чем CO, причем выход CO можно наблюдать, начиная с температуры 375 °C. Исходя из структуры полимера и навески испытываемых образцов, было установлено, что максимальный суммарный выход CO и CO<sub>2</sub> не может превышать 1 моль/осново-моль при полном разрушении кетонной группы. При температурах 350 и 375 °C суммарный выход CO и CO<sub>2</sub> не превышает 0,5 моль/осново-моль, что свидетельствует о разрушении лишь кетонной группы с образованием CO, который в присутствии кислорода окисляется до CO<sub>2</sub>:



Дальнейшее повышение температуры до 400, 425 °С сопровождается увеличением суммарного количества оксидов углерода до 6 моль/осново-моль (рис. 4). Дополнительный источник образования этих продуктов – окисление атомов углерода, входящих в состав бензольного кольца, до CO или CO<sub>2</sub>.

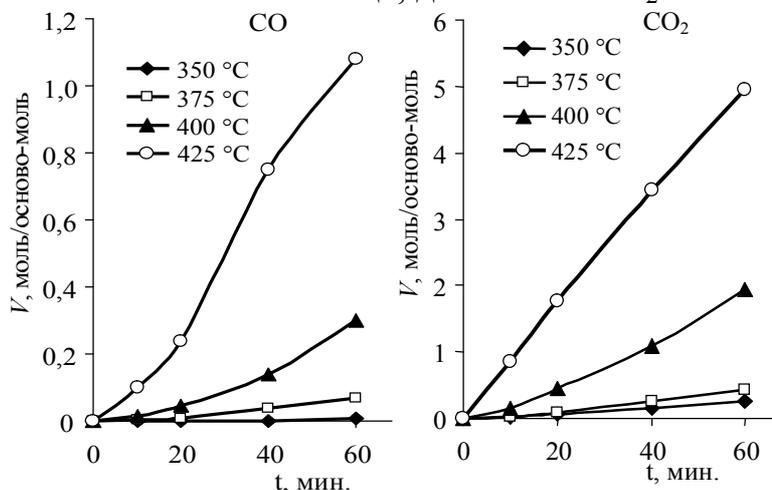


Рисунок 4 – Кинетические кривые выделения CO и CO<sub>2</sub> при термоокислительной деструкции ПЭЭК при различных температурах

Таким образом, уже при 325 °С заметно термоокисление ПЭЭК, которое сопровождается разрушением кетонных групп; дальнейшее повышение температуры приводит к окислению фрагментов бензольного кольца.

Это подтверждается и данными ИК-спектроскопии образцов ПЭЭК, выдержанных в течение 30 мин при температуре 400 °С в инертной среде и на воздухе (рис. 5).

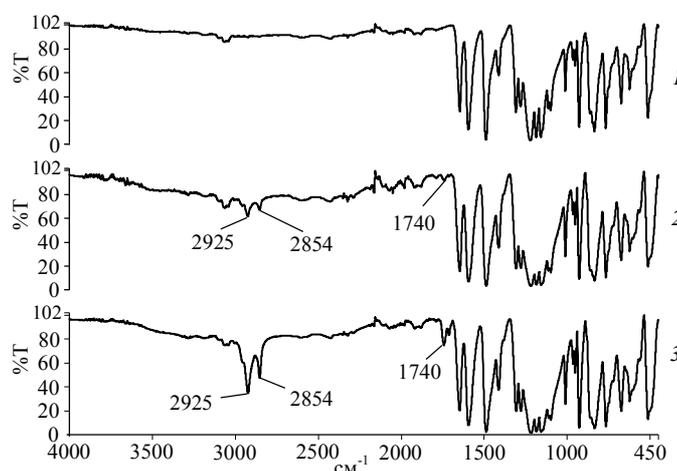


Рисунок 5 – ИК-спектры ПЭЭК: без термообработки (1); выдержанного в течение 30 мин при 400 °С в аргоне (2) и на воздухе (3)

Как видно на рис. 5, наблюдаются заметные изменения в ИК-спектрах при термическом воздействии на ПЭЭК, рост количества алифатических групп (полосы с максимумами в области 2854 и 2925 см<sup>-1</sup>) подтверждает, что во время термообработки начинаются процессы раскрытия кольца, причем на воздухе это выражено ярче.

### 3.2 Влияние режимов сушки ПЭЭК на его термическую стабильность

Как известно, что структура полимера не является единственным параметром, определяющим его поведение в сложных условиях эксплуатации. В связи с

этим представляло интерес исследовать влияние процессов сушки на термические свойства синтезированного ПЭЭК.

Термическая стабильность ПЭЭК была изучена на примере следующих образцов: 1 - ПЭЭК – температура сушки 120 °С; 2 - ПЭЭК – температура сушки 150 °С; 3 - ПЭЭК – температура сушки 190 °С и для сравнения 4 - ПЭЭК – фирмы «Vistrex» 450 P, температура сушки 150 °С.

Время сушки для всех образцов 1-4 составляло 10 часов. Для каждой температуры использовалась новая навеска в количестве 60 мг. Время пиролиза составляло 30 минут.

На рис. 6 приведены термогравиметрические кривые потери массы для образцов, высушенных при температурах 120, 150 и 190 °С.

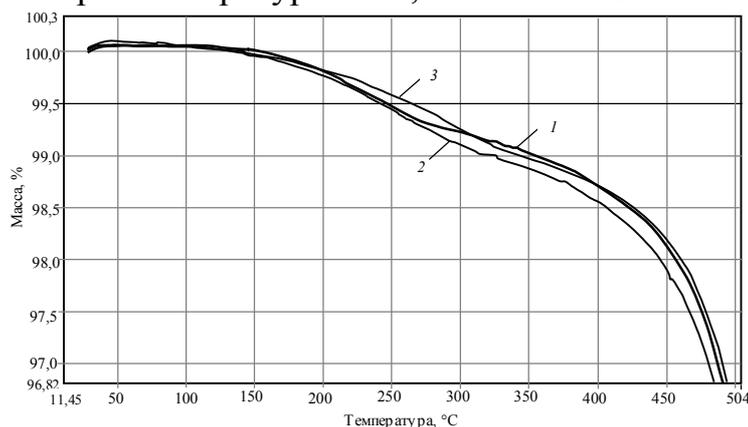


Рисунок 6 – Термогравиметрические кривые образцов ПЭЭК: 1 – температура сушки 120 °С; 2 – температура сушки 150 °С; 3 – температура сушки 190 °С

Из термогравиметрических кривых видно, что до 200 °С заметных изменений массы для всех трех образцов не наблюдается. При более высоких температурах имеются незначительные расхождения. Так, при температурах 300, 400 °С для образцов, высушенных при 120 °С и 190 °С потери массы одинаковы, тогда как ПЭЭК, высушенный при 150 °С, показал во всем температурном интервале потери массы больше на 0,1-0,2 %. Кроме этого, для образца ПЭЭК высушенного при температуре 190 °С в интервале температур 300-350 °С изменяется скорость потери массы. Незначительные отличия на кривых ТГА не позволяют однозначно судить о влиянии режимов сушки на термические свойства материалов.

Анализ кинетики образования воды и основных газообразных продуктов разложения полимеров методом газовой хроматографии с использованием насадочной колонки, длиной 2 метра, заполненной активированным углем позволил произвести точные расчеты выхода газообразных продуктов:  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$  и  $H_2O$  в зависимости от температуры и времени пиролиза ПЭЭК, высушенных при разных температурах. Вид хроматограммы для расчета, показан на рис. 7.

На рис. 8 представлены кинетические кривые выделения воды четырех образцов, указанных выше.

Из графика (рис. 8) видно, что чем выше температура сушки образцов, тем меньше остается в них сорбционной воды. В полимере, высушенном при 190 °С, полностью отсутствует сорбционная вода. В полимере, высушенном при 150 °С, наблюдаются лишь следовые ее количества.

Увеличение количеств выделявшейся воды выше 300 °С для всех образцов связано не с качеством сушки, а с начинающимися процессами структурирования

основной полимерной цепи.

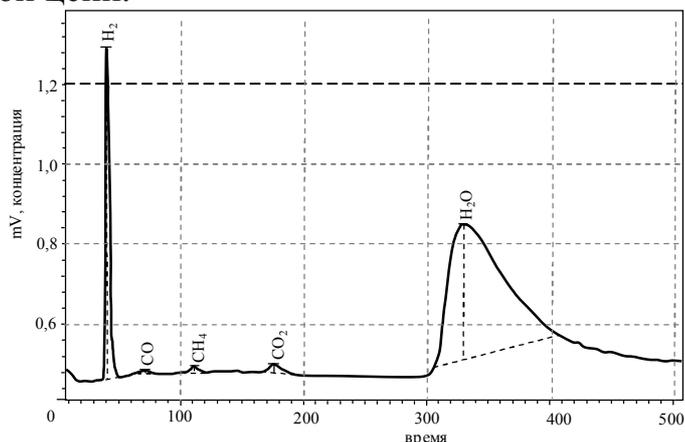


Рисунок 7 – Хроматограмма основных газообразных продуктов разложения ПЭЭК

На рис. 9 представлены кинетические кривые выделения водорода из образцов, высушенных при разных температурах, для сравнения приведен промышленный образец ПЭЭК фирмы «Vitrex», высушенный при температуре 150 °С. Как и в случае с водой, с увеличением температуры сушки уменьшается количество водорода, выделяемого из ПЭЭК. Хотя его количества незначительны (на порядок меньше, чем воды), они могут оказывать влияние на процессы переработки, так как отвечают за процессы ветвления и сшивания.

Для подтверждения этого предположения представляло интерес исследовать термическую стабильность отлитых изделий из ПЭЭК при температурах выше температур переработки.

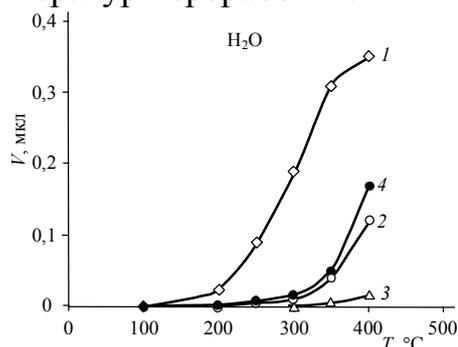


Рисунок 8 – Кинетические кривые выделения воды образцов ПЭЭК: температура сушки 120 °С (1); 150 °С (2); 190 °С (3); ПЭЭК фирмы «Vitrex» 150 °С (4)

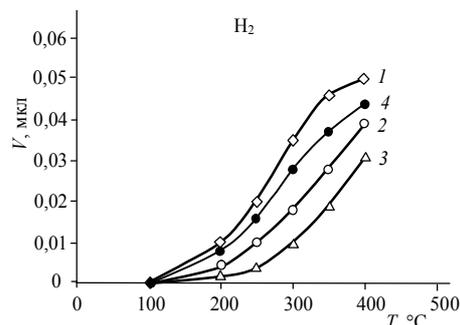


Рисунок 9 – Кинетические кривые выделения водорода образцов ПЭЭК: температура сушки 120 °С (1); 150 °С (2); 190 °С (3); ПЭЭК фирмы «Vitrex» (4)

Исследования проводились при температурах 425-500 °С. Было установлено, что основными газообразными продуктами разложения являются оксиды углерода. Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Состав газообразных продуктов деструкции ПЭЭК (V, мкл);  $m_{навески} = 60$  мг

Образец, температура сушки	Температура, °С							
	425		450		475		500	
	CO	CO <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
ПЭЭК, 120 °С	0,1	0,9	0,15	1,2	0,3	2,5	0,4	4,2
ПЭЭК, 150 °С	0,05	0,3	0,08	0,7	0,1	0,9	0,2	1,4
ПЭЭК, 190 °С	0,09	0,8	0,2	1,5	0,4	3,2	0,9	4,8
ПЭЭК «Vitrex», 150 °С	0,07	0,4	0,09	1,0	0,2	1,2	0,3	1,6

Оказалось, что режимы сушки образцов неоднозначно влияют на термическую деструкцию при температурах выше 400 °С. Наилучшим оказался образец

ПЭЭК, высушенный при 150 °С. Для него выходы оксидов углерода при всех исследованных температурах заметно меньше. Для полимера, высушенного при 190 °С, их количества больше в разы (табл. 1).

Таким образом, более жесткий режим сушки ПЭЭК приводит к ускорению его разрушения при исследованных температурах. Подтверждением этого служит появление заметного количества метана (признак разрушения бензольного кольца) при температурах 475, 500 °С для образцов, высушенных при температурах 120 и 190 °С, в то время как для образца с температурой сушки 150 °С при 500 °С появляются лишь его следовые количества (рис. 10).

Для образца, высушенного при 120 °С (рис. 10, кривая 1) ускорение разрушения полимера происходит, очевидно, за счет термогидролиза, так как температура 120 °С недостаточна для полного удаления воды.

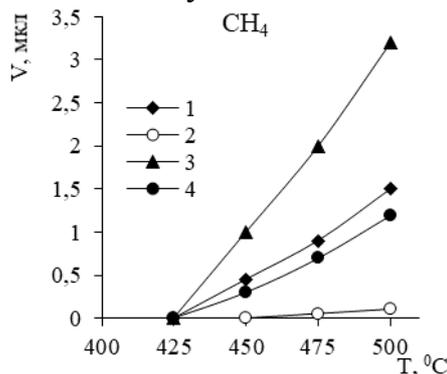


Рисунок 10 – Выделение метана образцами ПЭЭК: температура сушки 120 °С (1); 150 °С (2); 190 °С (3); ПЭЭК фирмы «VICTREX» (4)

Следует отметить, что образец, высушенный при температуре 150 °С, синтезированный в КБГУ, более термостабилен чем промышленный зарубежный аналог фирмы «Victrex», высушенный в тех же условиях.

### 3.3 Исследование способности фосфорсодержащих соединений различной структуры к стабилизации полиэфирэфиркетона

Известно, что для повышения термической устойчивости высокотермостойких полимеров наиболее применимы фосфорсодержащие стабилизаторы.

В работе изучено влияние стабилизаторов: тетракис (2,4 – ди-трет-бутилфенил)-4,4'-бифенил-дифосфонита (торговая марка Hostanox P-EPQ, производитель Clariant), трис (2,4-ди-трет-бутилфенил)фосфита (торговая марка Ethaphos 368, производитель SI Group), бис (2,4-ди-трет-бутилфенил) пентаэритритол дифосфита (торговая марка - Chinox 626, производитель BASF) на термические свойства ПЭЭК.

Для выяснения возможностей стабилизации ПЭЭК перечисленными выше стабилизаторами предварительно были получены образцы ПЭЭК с содержанием 0,5 % каждого из стабилизаторов. Термоокислительную деструкцию исследовали при температурах близких к температурам переработки (350-400 °С), термическую при температурах, сопровождающихся началом газообразования (450-500 °С). Термогравиметрический анализ на воздухе стабилизированных образцов ПЭЭК показал, что все образцы начинают терять массу выше 500 °С с явно выраженными двумя этапами разложения, отраженными на диаграмме скорости потери массы (рис. 11).

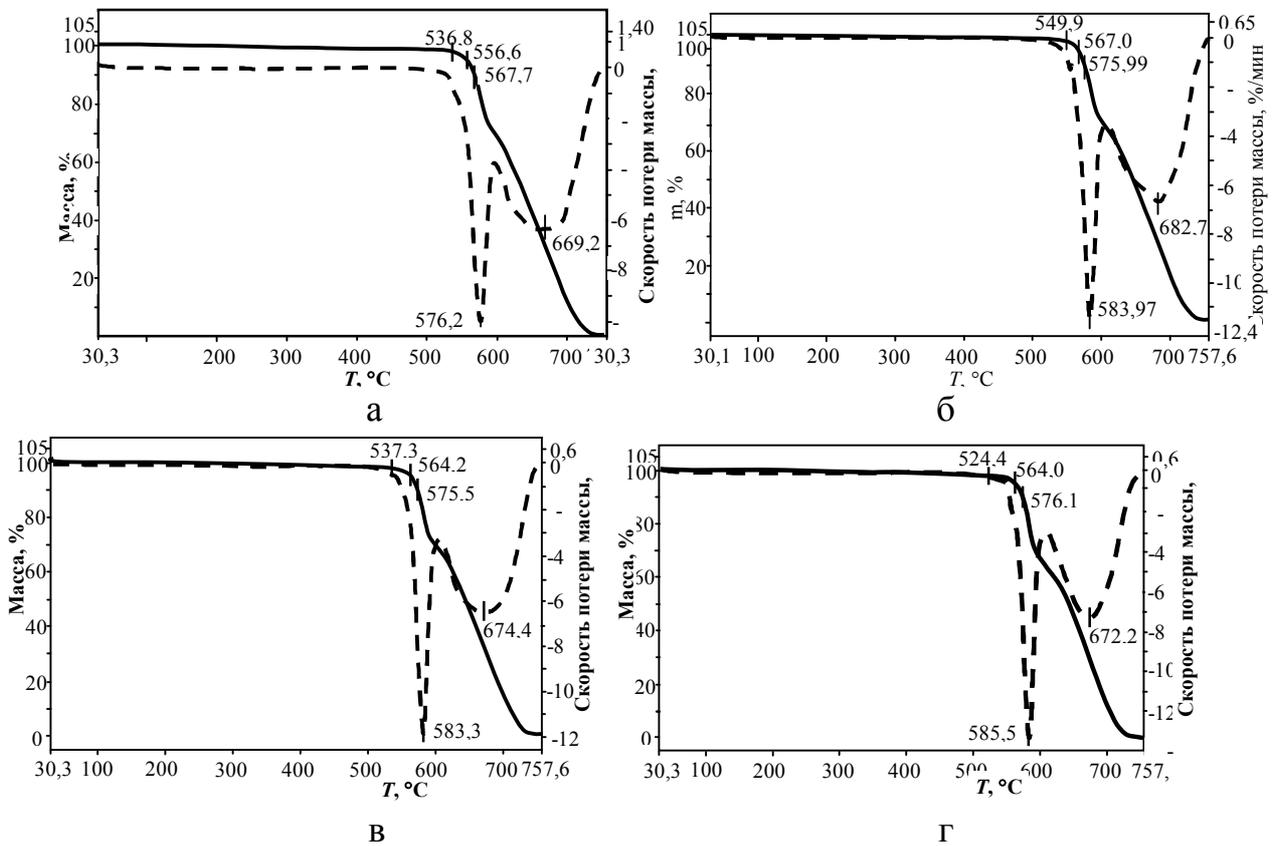


Рисунок 11 – Термогравиметрические и дифференциальные термогравиметрические кривые потери в весе на воздухе: а) ПЭЭК; б) ПЭЭК + 0,5 % Hostanox «P-EPQ»; в) ПЭЭК + 0,5% Ethaphos 368; г) ПЭЭК + 0,5% Chinox 626

Несмотря на одинаковый ход термогравиметрических кривых, на различных этапах разложения имеются заметные отличия между стабилизированными и исходным образцами (табл. 2).

Таблица 2 – Термостойкость нестабилизированного и стабилизированного ПЭЭК

Потеря массы, %	Температура, °С			
	ПЭЭК	ПЭЭК + 0,5 % Hostanox «P-EPQ»	ПЭЭК + 0,5 % Ethaphos 368	ПЭЭК + 0,5 % Chinox 626
2 %	536	550	538	525
5 %	556	568	565	564
10 %	568	576	575	576
$V_{\max}$ , 1 этап	576	584	585	584
$V_{\max}$ , 2 этап	669	682	675	676

Как видно из таблицы, для всех исследованных стабилизированных образцов ПЭЭК температуры различных этапов разложения выше. Исключение составляют 2 % потери массы для образца с содержанием 0,5 % Chinox 626. Исследования термоокисления стабилизированных образцов показали, что при выдержке до 20 минут при 400 °С изменения в поглощении кислорода не значительны (рис. 12). При более длительном времени окисления наилучшие результаты показал образец с 0,5% Ethaphos 368. При 350 °С образцы с 0,5 % Hostanox «P-EPQ» и 0,5 % Ethaphos 368 существенно меньше поглощают кислород, чем исходный и образец с 0,5 % Chinox 626. На рис. 13, 14 представлены кинетические кривые выделения оксидов углерода из нестабилизированного и стабилизированных образцов при 350 °С и 400 °С.

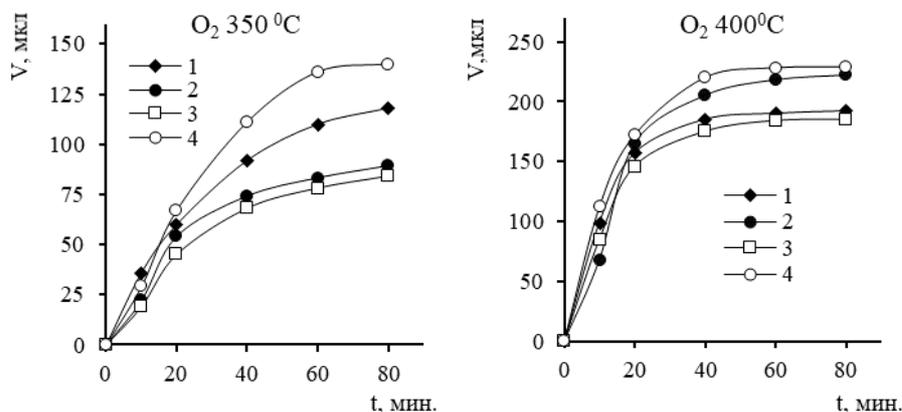


Рисунок 12 – Кинетические кривые поглощения кислорода: 1 – исходный ПЭЭК; 2 – ПЭЭК + 0,5% Hostanox «P-EPQ»; 3 – ПЭЭК + 0,5% Ethaphos 368; 4 – ПЭЭК + 0,5% Chinox 626.

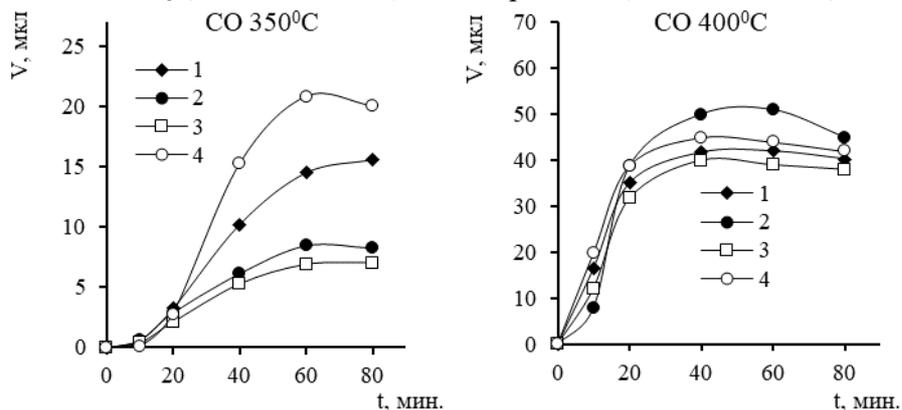


Рисунок 13 – Кинетические кривые выделения оксида углерода: 1 – исходный ПЭЭК; 2 – ПЭЭК + 0,5% Hostanox «P-EPQ»; 3 – ПЭЭК + 0,5% Ethaphos 368; 4 – ПЭЭК + 0,5% Chinox 626.

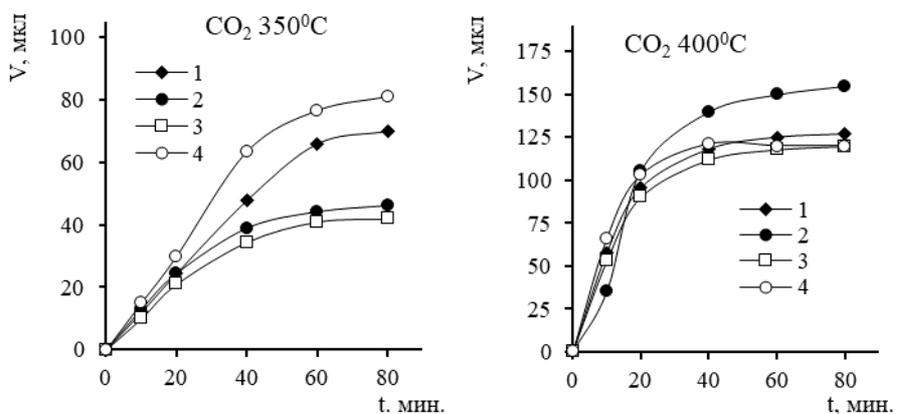


Рисунок 14 – Кинетические кривые выделения диоксида углерода. 1 – исходный ПЭЭК; 2 – ПЭЭК + 0,5% Hostanox «P-EPQ»; 3 – ПЭЭК+0,5% Ethaphos 368; 4 – ПЭЭК + 0,5% Chinox 626

Как и в случае с поглощением кислорода, при 400°C различия в выделении оксидов углерода незначительны. Однако, можно заметить, что на протяжении всего времени окисления для образца с 0,5 % Ethaphos 368 CO и CO<sub>2</sub> образуется меньше, чем для исходного ПЭЭК. На начальных стадиях окисления (до 20 минут) и у образца с содержанием 0,5 % стабилизатора Hostanox «P-EPQ» оксидов углерода выделяется меньше. При температуре 350 °C влияние стабилизаторов на устойчивость к термоокислительной деструкции образцов ПЭЭК, стабилизированных Hostanox «P-EPQ» и Ethaphos 368, становится более заметным. Так, оксида углерода у них при времени пиролиза 80 минут выделяется в два раза меньше, чем у исходного образца ПЭЭК, а диоксида углерода – меньше на 40 %.

Кроме оксидов углерода в процессе окисления всех образцов были обнаружены незначительные количества водорода, которые позволили проследить неко-

торые закономерности (рис. 15).

При 400 °С с течением времени для всех материалов выход водорода после 20-40 минут пиролиза уменьшается. Это связано с тем, что при данных условиях при 400 °С активный атом водорода способен участвовать в реакциях как с основной полимерной цепью образцов, так и с побочными продуктами термоокисления. Тем не менее, стабилизированный 0,5% Hostanox «P-EPQ» даже в таких условиях показал лучший результат.

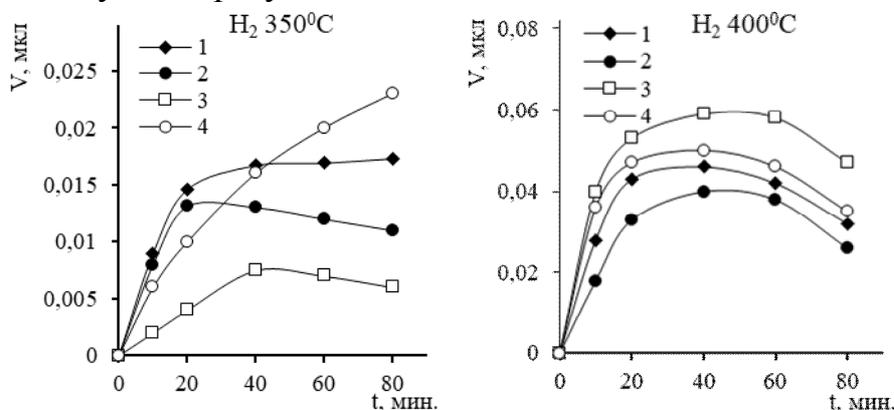


Рисунок 15 – Кинетические кривые выделения водорода при термической деструкции: 1 – исходный ПЭЭК; 2 – ПЭЭК + 0,5% Hostanox «P-EPQ»; 3 – ПЭЭК + 0,5% Ethaphos 368; 4 – ПЭЭК + 0,5% Chinox 626.

Совершенно другая картина наблюдается на кинетических кривых выделения водорода при 350 °С. Для всех стабилизированных образцов выход водорода уменьшается по сравнению с исходным образцом. Лишь для образца с содержанием 0,5% Chinox 626 при времени пиролиза более 40 мин его выход несколько больше. Следует отметить, что для образца с содержанием 0,5 % Ethaphos 368 выход водорода уменьшается более чем в три раза. Полученные результаты позволяют утверждать, что работа стабилизаторов более заметна при температуре 350 °С. Наилучшие результаты показали образцы с содержанием 0,5 % стабилизаторов Hostanox «P-EPQ» и Ethaphos 368.

Тестирование в инертной среде стабилизированных образцов ПЭЭК проводилось при температурах 450 °С и 500 °С. Выбор температур связан с тем, что начало интенсивных потерь массы в инертной среде по данным термогравиметрического анализа смещается для всех образцов к температурам 550-570 °С. Судя по кинетическим кривым выделения оксида углерода, при всех температурно-временных режимах количества СО для стабилизированных образцов значительно меньше, чем у нестабилизированного образца ПЭЭК (рис. 16).

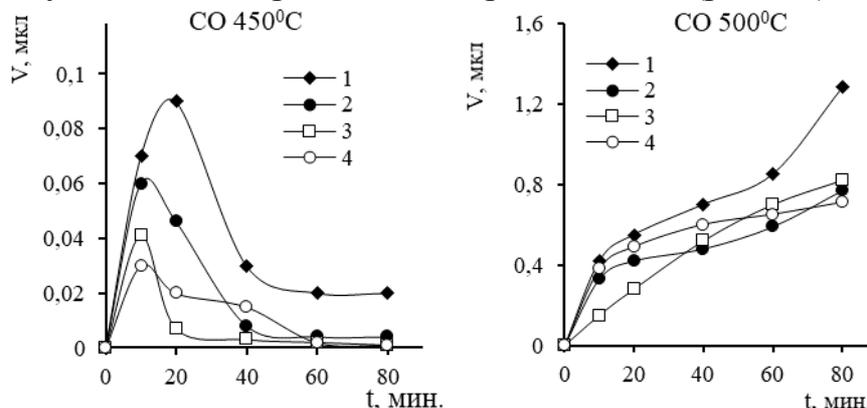


Рисунок 16 – Кинетические кривые выделения СО при термодеструкции: 1 – исходный ПЭЭК; 2 – ПЭЭК + 0,5% Hostanox «P-EPQ»; 3 – ПЭЭК + 0,5% Ethaphos 368; 4 – ПЭЭК + 0,5% Chinox 626.

Следует отметить, что при 450 °С с течением времени выход оксида углерода уменьшается для всех образцов. Такое поведение связано с разрушением простых эфирных связей, сопровождающимся высвобождением кислорода, способным окислять СО до СО<sub>2</sub> в закрытой системе. Аналогичные закономерности наблюдаются и в случае диоксида углерода.

Для всех стабилизированных образцов ПЭЭК выделение СО<sub>2</sub> существенно меньше, чем у нестабилизированного образца: при 500 °С количества диоксида углерода в разы меньше, чем у нестабилизированного образца. Как и в случае термоокислительной деструкции, наилучшие показатели оказались у образцов с содержанием 0,5% стабилизаторов Hostanox «P-EPQ» и Ethaphos 368, причем, для последнего состава в некоторых случаях количества выделявшегося диоксида углерода до 5 раз меньше, чем у исходного.

Неоднозначно влияние стабилизаторов на образование водорода при термической деструкции материалов (рис. 17). При 500 °С только образец с Ethaphos 368 показал результат лучше по сравнению с исходным при времени термообработки до 40 минут.

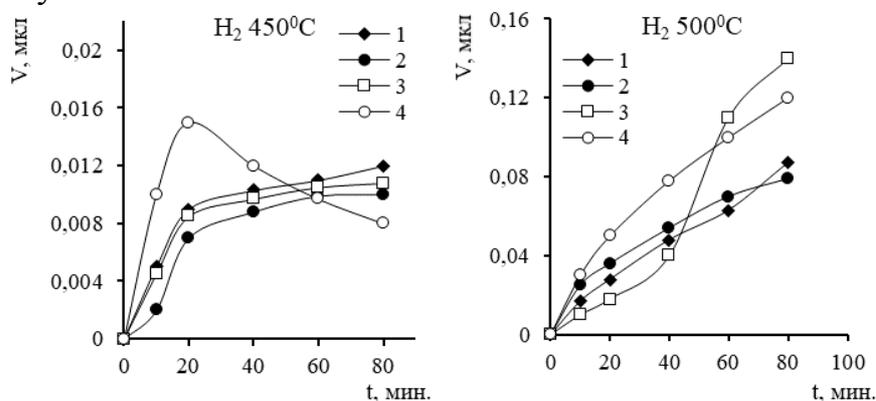


Рисунок 17 – Кинетические кривые выделения водорода при термической деструкции: 1 – исходный ПЭЭК; 2 – ПЭЭК + 0,5 % Hostanox «P-EPQ»; 3 – ПЭЭК + 0,5 % Ethaphos 368; 4 – ПЭЭК + 0,5 % Chinox 626

При температуре 450 °С лучшие результаты показали образцы с содержанием стабилизаторов Hostanox «P-EPQ» и Ethaphos 368. Уменьшение выхода водорода с течением времени для образца с содержанием Chinox 626 связано либо с участием активных атомов водорода в дальнейшем более глубоком разрушении полимера, либо с взаимодействием со стабилизатором, который связывает их в громоздкие неактивные фрагменты. В пользу последнего служит тот факт, что данный стабилизатор – наиболее термостойкий из всех используемых (температура начала разложения выше 350 °С).

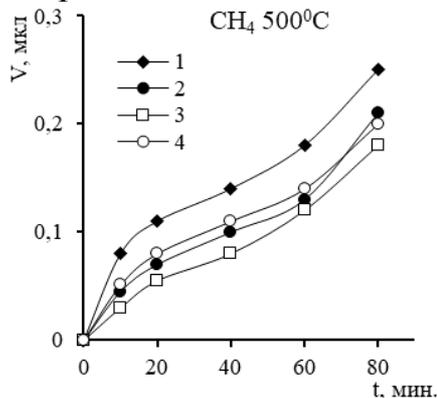


Рисунок 18 – Кинетические кривые выделения метана при термической деструкции: 1 – исходный ПЭЭК; 2 – ПЭЭК + 0,5 % Hostanox «P-EPQ»; 3 – ПЭЭК + 0,5 % Ethaphos 368; 4 – ПЭЭК + 0,5 % Chinox 626

В продуктах термической деструкции при 500 °С был обнаружен метан

(рис. 18), выделение которого, как правило, свидетельствует о разрушении бензольного кольца в основной полимерной цепи.

Тем не менее, для всех стабилизированных образцов выход метана меньше, чем у исходного ПЭЭК. Это связано со способностью стабилизаторов связывать активные радикалы, что способствует уменьшению скорости разрушения основной полимерной цепи.

Результаты тестирования образцов в инертной среде свидетельствуют о способности стабилизаторов замедлять скорость разрушения полимеров при температуре 500 °С. Как и в случае термоокислительной деструкции, лучшие результаты показали образцы с содержанием 0,5 % стабилизаторов Hostanox «P-EPQ» и Ethaphos 368.

Далее представляло интерес тестирование смеси наиболее эффективных стабилизаторов Hostanox «P-EPQ» и Ethaphos 368 на предмет поиска их оптимального сочетания и возможного обнаружения проявления синергизма.

Смесь указанных стабилизаторов, взятых в соотношении 1:1 оказалась неэффективной для стабилизации ПЭЭК как по поглощению кислорода, так и выделению газообразных продуктов при термо- и термоокислительной деструкции. С учетом этого для дальнейшей оценки эффективности влияния стабилизаторов на термическую и термоокислительную стабильность ПЭЭК были изучены составы, содержащие индивидуальные стабилизаторы.

#### **3.4. Исследование зависимости термической и термоокислительной стабильности ПЭЭК от содержания фосфорсодержащего стабилизатора**

С целью выявления влияния количественного содержания стабилизатора на термическую и термоокислительную стабильность ПЭЭК и выявления оптимальных концентраций были получены и исследованы следующие образцы:

Таблица 3 – Наименование и состав исследуемых образцов

№ п/п	Состав образцов	№ п/п	Состав образцов
1	ПЭЭК	8	ПЭЭК+1,5 % Hostanox «P-EPQ»
2	ПЭЭК+0,5 % Hostanox «P-EPQ»	9	ПЭЭК+2 % Hostanox «P-EPQ»
3	ПЭЭК+0,5% Ethaphos 368	10	ПЭЭК+1,5% Ethaphos 368
4	ПЭЭК+0,5% Chinox 626	11	ПЭЭК+2% Ethaphos 368
5	ПЭЭК+1% Chinox 626	12	ПЭЭК+1,5% Chinox 626
6	ПЭЭК+1% Ethaphos 368	13	ПЭЭК+2% Chinox 626
7	ПЭЭК+1 % Hostanox «P-EPQ»		

Исследование термоокислительной стабильности образцов указанных выше составов в среде кислорода показало, что с увеличением концентрации стабилизаторов Hostanox «P-EPQ» и Ethaphos 368, существенно уменьшается количество поглощенного кислорода (рис. 19).

При этом с увеличением содержания стабилизатора нивелируется разница в поглощении кислорода при исследованных температурах. Так, при использовании 0,5 % стабилизатора Hostanox «P-EPQ» разница в поглощении кислорода при 350 °С и 400 °С составляет 100 мкл, а при 2 % – менее 10 мкл.

Несколько другая картина наблюдается при введении стабилизатора Chinox 626 (рис. 19). Лишь при его концентрации 1 % уменьшаются количества поглощенного кислорода. При всех других концентрациях происходит увеличение количеств поглощенного кислорода.

При анализе образующихся в процессе окисления летучих продуктов были

обнаружены оксид и диоксид углерода, водород и следовые количества воды.

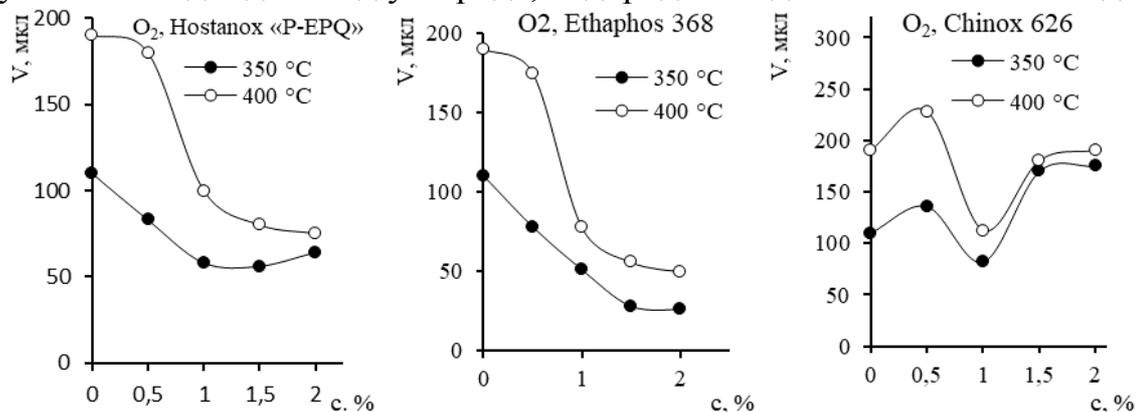


Рисунок 19 – Кинетические кривые поглощения кислорода стабилизированными образцами ПЭЭК при термоокислительной деструкции

Представленные на рис. 20 кривые выделения оксида углерода показывают, что при введении стабилизаторов его количество пропорционально уменьшается с увеличением процентного содержания последних. Исключение составляет состав с 2%-й концентрацией стабилизатора Hostanox «P-EPQ», для которого наблюдается некоторое увеличение его выхода при 350 °С.

Следует отметить, что при температуре 350 °С количество образовавшегося СО уменьшается практически до нуля (рис. 20).

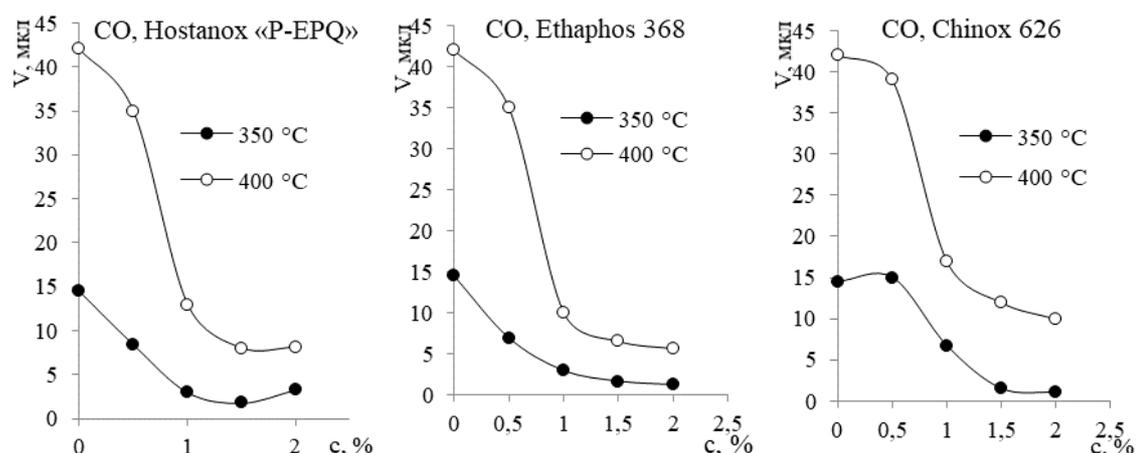


Рисунок 20 – Концентрационные зависимости выделения СО стабилизированными образцами ПЭЭК при термоокислительной деструкции

Аналогичная картина наблюдается на кривых выделения  $\text{CO}_2$ .

Уменьшение образования оксидов углерода для стабилизированных образцов (в некоторых случаях больше, чем на порядок) свидетельствует об эффективности работы всех трех используемых стабилизаторов в окислительной среде. Учитывая, что ПЭЭК перерабатывается в изделия на воздухе при температурах 350-400 °С, при которых выделение газообразных продуктов (в данном случае СО и  $\text{CO}_2$ ) существенно влияет на качество полученных изделий, эффект от введения данных стабилизаторов будет весьма существенным.

Несколько сложнее судить об эффективности работы стабилизаторов по выходу водорода (рис. 21). Дело в том, что его источником при относительно низких температурах могут быть реакции ветвления или сшивания, а при более высоких – реакции разложения основной полимерной цепи. Кроме этого, активный атомарный водород способен влиять на термическую стабильность ПЭЭК, взаимодействуя с основной полимерной цепью.

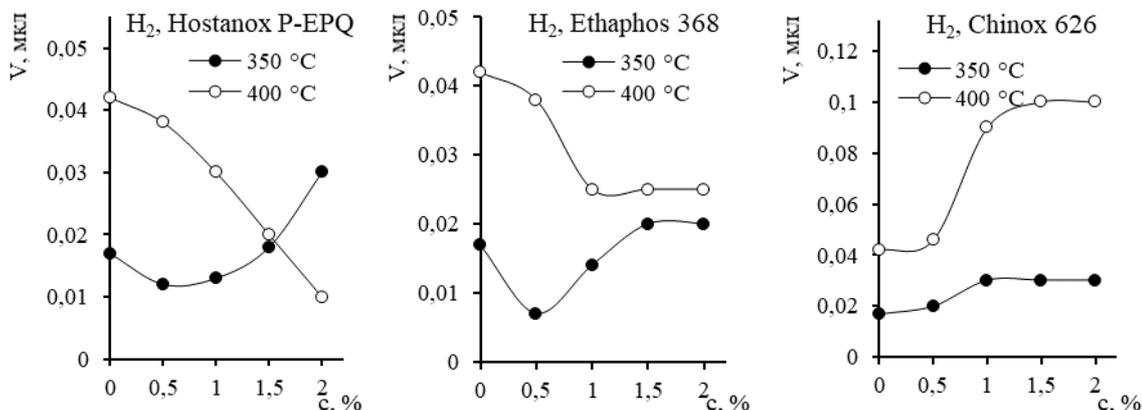


Рисунок 21 – Концентрационные зависимости выделения H<sub>2</sub> стабилизированными образцами ПЭЭК при термической деструкции

Таким образом, в одних случаях фиксируется увеличение его выхода, в других – уменьшение в связи с расходом на вторичные реакции.

Тем не менее, прослеживаются некоторые закономерности влияния стабилизаторов. Так, при использовании стабилизаторов Hostanox «P-EPQ» и Ethaphos 368 в количестве 0,5 % и 1 % заметно уменьшение образования водорода по сравнению с исходным образцом при температуре 350 °С, а при 400 °С его выход уменьшается при всех концентрациях стабилизатора (рис.21). Более того, при применении стабилизатора Hostanox «P-EPQ» количество обнаруженного водорода при 400 °С даже меньше, чем при температуре 350 °С (2 % стабилизатора). Использование стабилизатора Chinox 626 при всех концентрациях привело лишь к увеличению выхода водорода для обеих температур (рис. 21).

Тестирование стабилизированных образцов ПЭЭК на термостойкость проводилось в инертной среде (аргон) при температурах 450 и 500 °С. При этом, количества обнаруженных газообразных продуктов деструкции практически на порядок меньше, чем при термоокислительной деструкции при температурах 350 и 400 °С.

Кинетические кривые выделения оксида углерода (рис. 22) показали, что все они независимо от использованного стабилизатора проходят через минимум при его концентрации около 1 %. Дальнейшее увеличение процентного содержания стабилизатора приводит к заметному увеличению выхода CO. Это увеличение более значительно при температуре 500 °С. Так, для полимера с 2%-м содержанием стабилизатора количество образовавшегося диоксида углерода по сравнению с минимальными значениями увеличивается более чем в два раза.

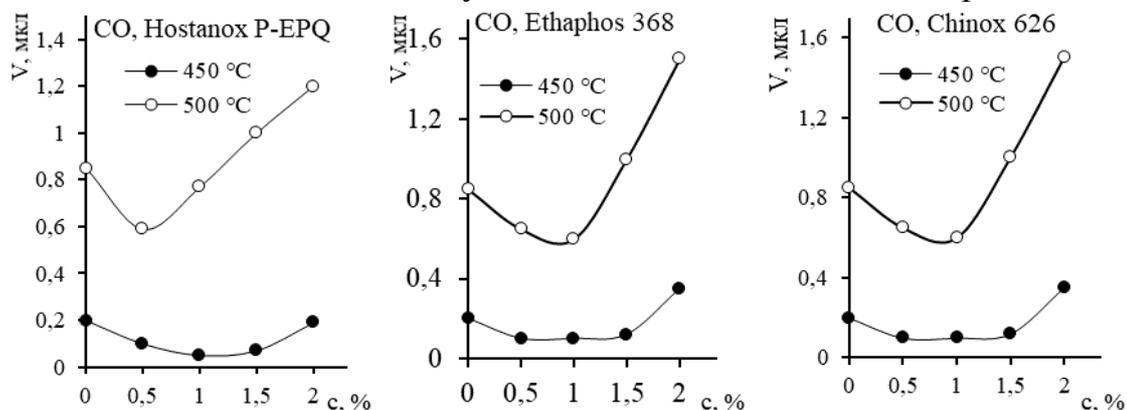


Рисунок 22 – Концентрационные зависимости выделения CO стабилизированными образцами ПЭЭК при термической деструкции в инертной среде

Аналогичная картина наблюдается на кривых выделения диоксида углерода (рис. 23).

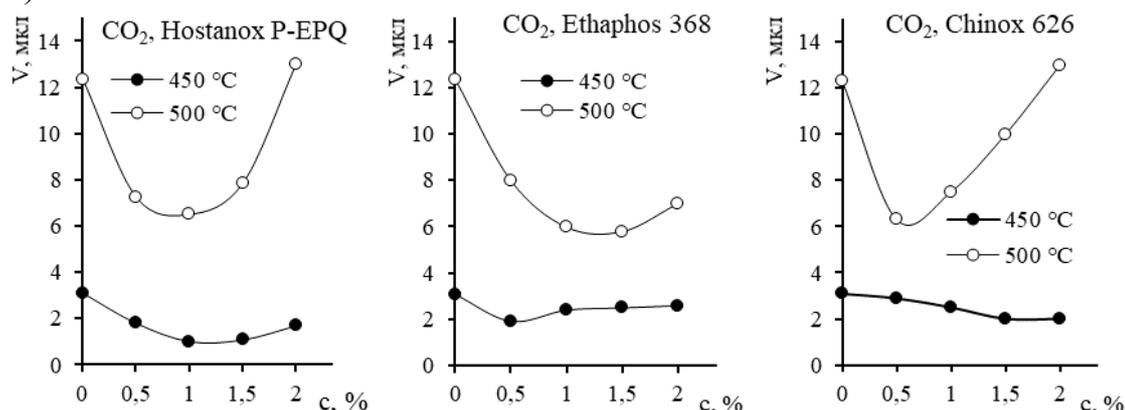


Рисунок 23 – Концентрационные зависимости выделения CO<sub>2</sub> стабилизированными образцами ПЭЭК при термической деструкции в инертной среде

Исключение составляет кривая выделения диоксида углерода (450 °С) для образца, в котором использовался стабилизатор Chinox 626 (рис. 23). Для него выход диоксида углерода уменьшается при всех концентрациях стабилизатора.

Анализ кривых выделения водорода (рис. 24) показал, что при температуре 450 °С для всех образцов введение стабилизаторов практически не сказывается на его количествах и составляет в среднем 0,01 мкл.

Тем не менее, при температуре 500 °С выход водорода уменьшается с 0,063 до 0,04 мкл для определенных концентраций стабилизатора.

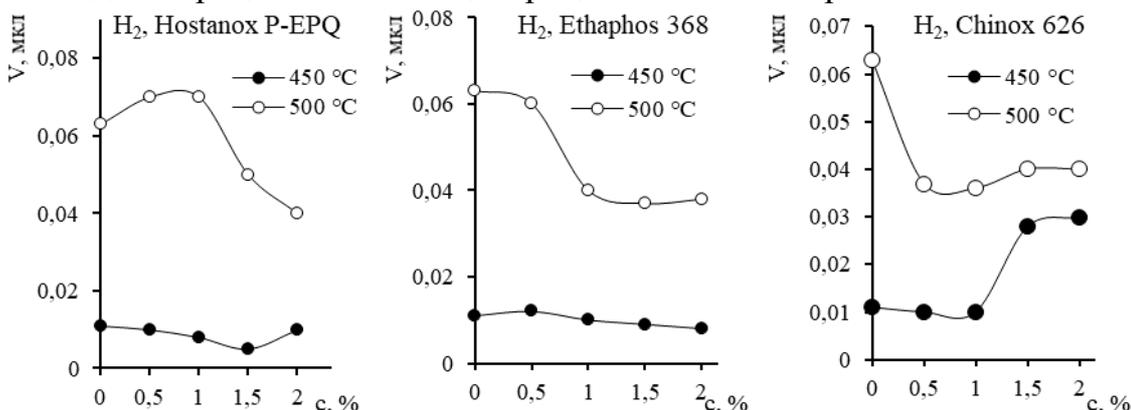
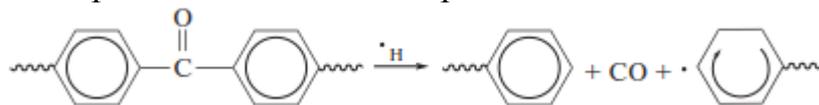


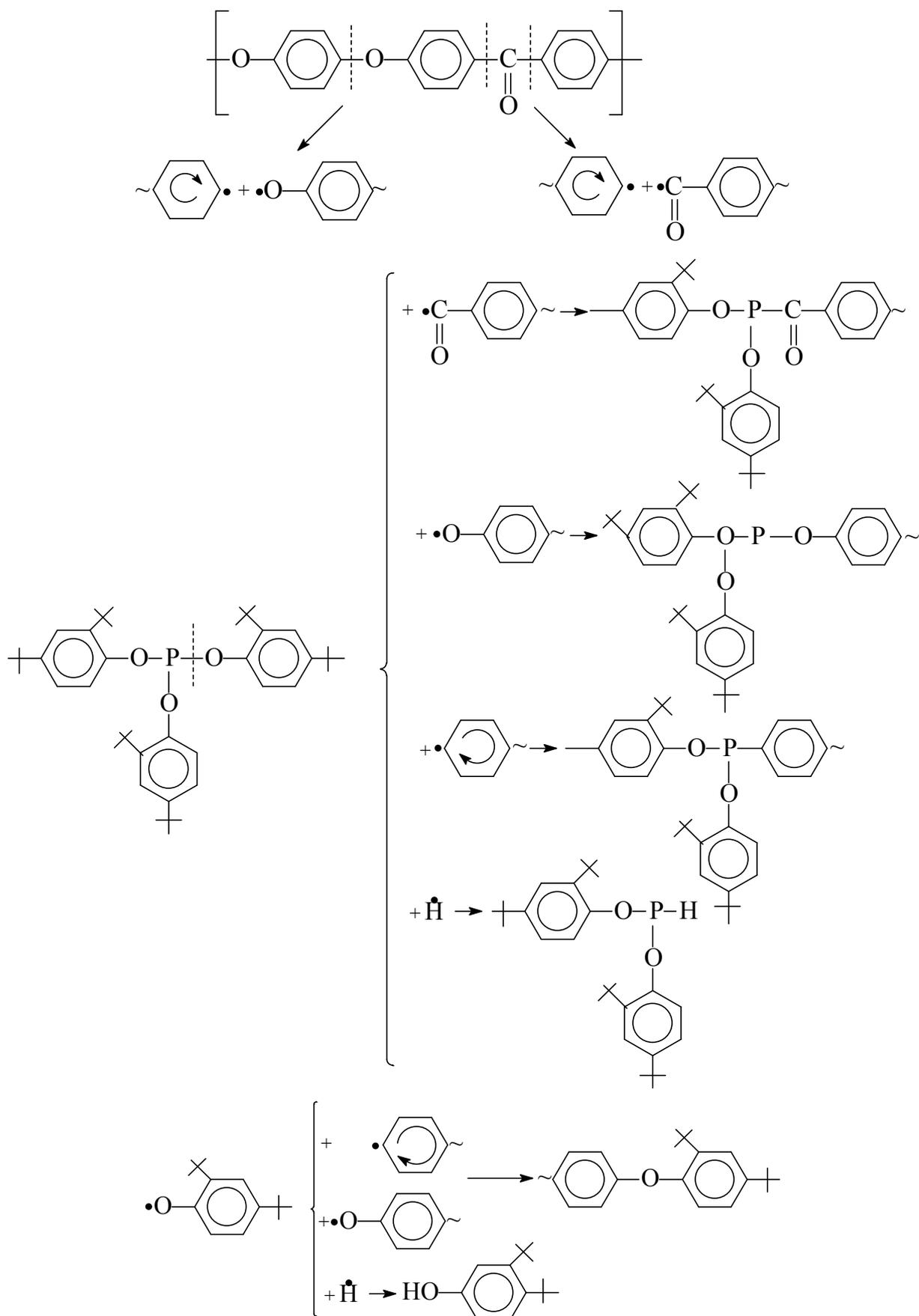
Рисунок 24 – Концентрационные зависимости выделения водорода стабилизированными образцами ПЭЭК при термической деструкции в инертной среде

Наблюдаемые эффекты свидетельствуют о связывании стабилизатором активных атомов водорода, что снижает степень их участия в разрыве основной полимерной цепи; это предположение подтверждается и снижением выделения СО:



В целом эффективность работы стабилизаторов в инертной среде не так заметна, как в окислительной.

Таким образом, использованные нами стабилизаторы предотвращают распространение радикально-цепного механизма разрушения по следующей схеме (на примере стабилизатора Ethaphos 368):



Выявленные закономерности показывают возможность сохранения структуры ПЭЭК в условиях его экструзионной переработки без риска ухудшения основных технологических и эксплуатационных характеристик.

### 3.5. Исследование влияния фосфорсодержащих стабилизаторов различной структуры на термическую стабильность ПЭЭК

Термостабильность образцов ПЭЭК с различным содержанием исследован-

ных стабилизаторов оценивали путем имитации процесса переработки в приборе ИИРТ при температуре 380 °С по изменению показателя текучести расплава (ПТР) и приведенной вязкости.

По результатам измерения ПТР видно, что при использовании стабилизатора Hostanox «P-EPQ» с течением времени вязкость расплава ПЭЭК уменьшается для всех концентраций, кроме 0,5 % содержания (рис. 25).

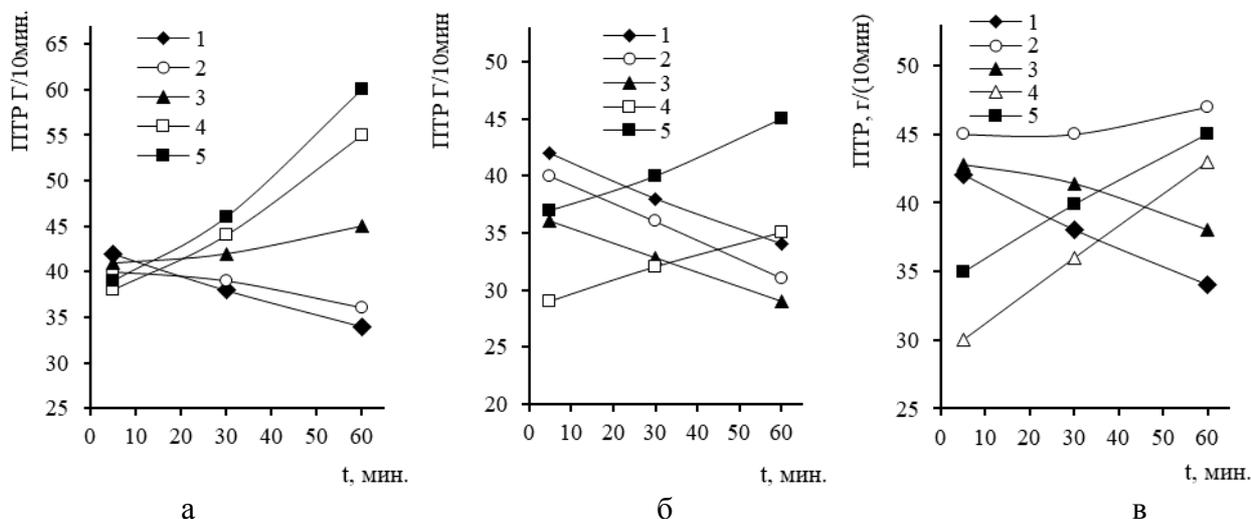


Рисунок 25 – Влияние стабилизаторов Hostanox «P-EPQ» (а), Ethaphos 368 (б) и Chinox 626 (в) на зависимость показателя текучести расплава образцов ПЭЭК от времени экспозиции; содержание стабилизаторов, % – 0 (1); 0,5 (2); 1,0 (3); 1,5 (4); 2 (5)

Следует отметить, что введение 0,5% стабилизатора Hostanox «P-EPQ» при сохранении характера временной зависимости незначительно повышает ПТР по сравнению с исходным ПЭЭК, в то время как дальнейшее повышение содержания стабилизатора более выражено увеличивает показатель текучести расплава. Практически стабильными со временем экспозиции остаются значения ПТР образцов ПЭЭК с 1 % стабилизатора, введение 1,5 и 2,0 % Hostanox «P-EPQ» приводит к закономерному росту значений ПТР (на 38-50 % при  $t = 60$  мин). Критерию термостабильности расплава (изменение ПТР не более  $\pm 15$  %) строго соответствуют образцы с 0,5-1,0 % стабилизатора, а абсолютные значения ПТР всех составов (35-60 г/(10 мин)) укладываются в интервал вполне приемлемых с технологической точки зрения.

Несколько иная картина наблюдается при использовании Ethaphos 368. ПТР увеличивается с течением времени при содержании стабилизатора 1,5 и 2 % и уменьшается для образцов с 0,5-1,0 % Ethaphos 368. При этом наблюдается сохранение характера зависимости ПТР от времени (линейное уменьшение) для образцов с 0,5-1,0 % стабилизатора с закономерным уменьшением абсолютных значений ПТР по мере роста содержания стабилизатора (ПТР (исх.) > ПТР (0,5 % Ethaphos 368) > ПТР (1% Ethaphos 368) во всем временном интервале). Противоположный характер изменения ПТР со временем – у образцов с содержанием 1,5 и 2,0 % Ethaphos 368. Отметим, что начальное значение ПТР для образцов с содержанием 1,5 % Ethaphos 368 почти в 2 раза ниже, чем у исходного ПЭЭК.

Снижение ПТР может быть связано с процессами разветвления и сшивки. Это подтверждается ДСК анализом (табл. 4).

Как видно, повышение температуры стеклования нестабилизированного ПЭЭК с одновременным понижением температуры плавления и степени кристалличности говорит о процессах сшивки и разветвлении в полимере. При этом от-

метим, что характеристики ПЭЭК, стабилизированного Hostanox «P-EPQ» подтверждают эффективность выбранного стабилизатора.

Таблица 4 – Термические свойства нестабилизированного ПЭЭК и ПЭЭК+1 % Hostanox «P-EPQ»

№ п/п	Состав образца	Температура стеклования, °С	Температура плавления, °С	Степень кристалличности, %
1	ПЭЭК (до экспозиции в камере нагрева прибора ИИРТ)	147	342,4	31
2	ПЭЭК (после 30-минутной экспозиции в камере нагрева прибора ИИРТ)	150	340,9	25
3	ПЭЭК+1 % Hostanox «P-EPQ» (до экспозиции в камере нагрева прибора ИИРТ)	148,2	340,2	32
4	ПЭЭК+1 % Hostanox «P-EPQ» (после 30-минутной экспозиции в камере нагрева прибора ИИРТ)	148,6	340,2	31

Увеличение ПТР может быть обусловлено как деструкцией полимерной матрицы и уменьшением молекулярной массы, так и пластификацией без существенного изменения конфигурации. Поэтому представляло интерес оценить молекулярно-массовые характеристики стабилизированного ПЭЭК в сравнении с исходным. Для этого была определена вязкость ПЭЭК и его стабилизированных образцов. Для сравнения был выбран ПЭЭК со стабилизатором Hostanox «P-EPQ», который, по нашему мнению, по совокупности приведенных выше результатов является наиболее эффективным стабилизатором термоокислительной деструкции. Сравнение вязкостных характеристик исходных образцов и образцов, выдержанных при температуре переработки полимера (380 °С) в канале прибора для измерения ПТР, приведено в таблице 5.

Таблица 5 – Приведенная вязкость исходных образцов и образцов, выдержанных при 380 °С в экструзионном пластомере в течение 30 мин.

№ п/п	Состав образца	$\eta_{\text{прив}}$ , дл/г
1	ПЭЭК (до экспозиции в камере нагрева прибора ИИРТ)	0,55
2	ПЭЭК (после экспозиции в камере нагрева прибора ИИРТ)	н/р
3	ПЭЭК+1% Hostanox «P-EPQ» (до экспозиции в камере нагрева прибора ИИРТ)	0,65
4	ПЭЭК+1% Hostanox «P-EPQ» (после экспозиции в камере нагрева прибора ИИРТ)	0,6

*Примечание.* Вязкость измеряли в концентрированной серной кислоте,  $T = 25$  °С; н/р – не растворяется.

Оказалось, нестабилизированный ПЭЭК после термообработки нерастворим в серной кислоте, что свидетельствует о прошедших процессах его структурирования. При этом стабилизированные образцы хорошо растворяются после термообработки. Стабильность и некоторый рост вязкости ПЭЭК, стабилизированного 2 % Hostanox «P-EPQ», свидетельствует о сохранении молекулярно-массовых характеристик и уменьшении дефектности структуры стабилизированного ПЭЭК после термообработки.

Сравнение ИК-спектров исходного и стабилизированного ПЭЭК подвергнутого термообработке обнаруживает их существенное различие (рис. 26). Как было

указано выше, о процессах деструкции в ПЭЭК свидетельствует появление полос поглощения карбонильной группы (C=O) в области 1540-1870 см<sup>-1</sup> и повышение интенсивности алифатических групп (в области 2854 и 2925 см<sup>-1</sup>). В ИК-спектре ПЭЭК после выдержки в камере нагрева прибора ИИРТ в течение 30 минут при 380 °С появляются пики при частотах 1743; 2855; 2925 см<sup>-1</sup>, которые практически не заметны для исходного ПЭЭК. Как видно из рис. 28 глубина указанных пиков существенно снижается у ПЭЭК, стабилизированного 1 % Hostanox «P-EPQ», что подтверждает его эффективность.

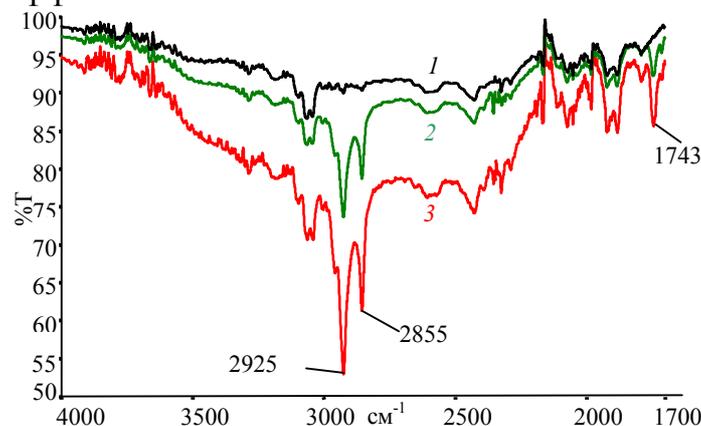


Рисунок 26 – ИК-спектры ПЭЭК и стабилизированных образцов. 1 – ПЭЭК до экспозиции в камере нагрева прибора ИИРТ; 2 – ПЭЭК после 30-минутной экспозиции в ИИРТ; 3 – ПЭЭК+1 % Hostanox «P-EPQ» после 30-минутной экспозиции в ИИРТ

Эффективность использованных стабилизаторов подтверждена физико-механическими характеристиками полученных образцов (табл. 6).

Таблица 6 – Результаты исследования физико-механических свойств

№ п/п	Параметр	ПЭЭК	ПЭЭК +1 % Hostanox
1	Модуль упругости при изгибе, МПа	3 703,0	3 737,0
2	Термическая усадка, %	1,8	1,9
3	Модуль упругости при растяжении 10 мм в минуту, МПа	3 144,0	3 031,0
4	Прочность при разрыве, МПа	85,0	86,0
5	Предел текучести при растяжении, МПа	97,2	94,7
6	Относительное удлинение, %	23,3	36,0
7	Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup> (без надреза)	21,9	38,3

Как видно из таблицы 6, по основным упруго-прочностным свойствам образцы стабилизированного ПЭЭК не уступают или превосходят исходный. Это касается модуля упругости при изгибе и растяжении, напряжения разрушения и предела текучести при растяжении. Более того, стабилизированный ПЭЭК более пластичен (относительное удлинение при разрыве выше более чем в 1,5 раза), а его ударная вязкость выше на 75 %.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе с использованием современных физико-химических методов выполнен комплекс исследований по изучению процессов деструкции ПЭЭК в условиях переработки и начала деструкции, в том числе, в зависимости от условий сушки образцов, изучены эффективность и механизмы стабилизации полиэфирэфиркетона некоторыми фосфорсодержащими стабилизаторами. Обобщение полученных в работе результатов позволяет сделать следующие выводы:

1. Впервые исследовано влияние ряда фосфорсодержащих стабилизаторов бис(2,4-ди-третбутилфенил)пентаэритролдифосфита (Chinox 626), тетракис(2,4-ди-трет-бутилфенил)-4,4'-бифенилдифосфонита (Hostanox «P-EPQ»), трис(2,4-ди-трет-бутилфенил)фосфита (Ethaphos 368) на стойкость к термической и термоокислительной деструкции, термостабильность и фи-

зико-механические свойства полиэфирэфиркетона в области температур переработки и начала деструкции (300-500 °С).

2. Выявлены закономерности термоокислительных превращений ПЭЭК при температурах 300-425 °С, и показано, что уже при 300 °С наблюдается поглощение кислорода, связанное с процессами сшивки; выявлено, что условия сушки образцов оказывают значительное влияние на устойчивость ПЭЭК к термодеструкции, так, для образцов высушенных при температурах 120 и 190 °С активная термодеструкция начинается при 475 °С, в то время как образец, высушенный при температуре 150 °С устойчив выше 500 °С.

3. Изучена кинетика термической деструкции полиэфирэфиркетона при температурах 450-500 °С и термоокисления полиэфирэфиркетона при температурах, близких к температурам переработки (350-400 °С) в инертной и окислительной среде в присутствии фосфорсодержащих стабилизаторов различных концентраций. Установлено оптимальное содержание фосфорсодержащих стабилизаторов в ПЭЭК, обеспечивающее его максимальную термостойкость, которое составляет 1,0-2,0 % для Hostanox «P-EPQ» и Ethaphos 368 и 1,5-2,0 % для Chinox 626.

4. Выявлено, что оптимальный стабилизирующий эффект достигается при использовании фосфорсодержащего соединения тетракис(2,4-ди-трет-бутилфенил)-4,4'-бифенилдифосфонита (Hostanox «P-EPQ»).

5. Установлено, что стабилизирующий эффект исследованных фосфорсодержащих соединений связан с нейтрализацией радикалов и активных атомов водорода, образующихся при структурировании и гомолитическом распаде ПЭЭК, что замедляет радикально-цепной механизм разрушения.

6. Обнаружено, что образцы полиэфирэфиркетона, содержащее 2 % Hostanox «P-EPQ» обладают наилучшей термостабильностью, что свидетельствует о сохранении молекулярно-массовых характеристик и бездефектной структуры стабилизированного ПЭЭК после первичной экстремальной переработки.

7. Эффективность стабилизирующего действия Hostanox «P-EPQ» подтверждена физико-механическими испытаниями стабилизированных образцов ПЭЭК. Показано, что по основным упруго-прочностным свойствам ПЭЭК, стабилизированный Hostanox «P-EPQ», не уступает или превосходит исходный (ударная вязкость повышается на 75 %), что позволяет рекомендовать данное фосфорсодержащее соединение для повышения устойчивости ПЭЭК к термическим воздействиям при температурах переработки и выше.

#### **Основные публикации по теме работы**

##### **Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК**

1. Хакаяшева, Э.В. Влияние режимов сушки полиэфиркетона (ПЭЭК) на его термическую стабильность / Э.В.Хакаяшева, А.С.Шабаев, С.Ю.Хаширова // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2018. – Т. 8. – № 3. – С. 68-72.
2. Хакаяшева, Э.В. Исследование закономерностей термоокислительных превращений нестабилизированного и стабилизированного полиэфирэфиркетона / А.С.Шабаев, А.А.Жанситов, Э.В.Хакаяшева, С.Ю.Хаширова // Высокомолекулярные соединения Б. – 2019. – Т. 61. – № 5. – С. 1-8.

##### **Публикации в изданиях, индексируемых Web of Science и Scopus**

1. Khakyasheva, E.V. On accelerated testing of stabilizers for high-heat-resistant polymers. / E.V.Khakyasheva, A.S.Shabaev, A.A.Zhansitov, S.Y.Khashirova, K.K.Sapaev / Key Engineering Materials 816 KEM. – 2019 – P. 61-66.
2. Khakyasheva, E.V. The effect of PEEK drying modes on thermal stability. / E.V.Khakyasheva, A.S.Shabaev, S.Y.Khashirova, R.A.Shetov, V.Z.Aloev // Key Engineering Materials 816 KEM. – 2019. – P. 67-71.
3. Khakyasheva, E. V. Study of Thermo-Oxidative Transformations of Unstabilized and Stabilized Poly(ether ether ketone) / A.S.Shabaev, A.A.Zhansitov, E.V.Khakyasheva, S. Yu. Khashirova // Polymer Science. – Series B – 2019. – V. 61 – № 5, P. 582–588.

##### **Публикации в материалах конференций**

1. Хакаяшева, Э.В. Об ускоренном тестировании стабилизаторов для высокотермостойких полимеров / Э.В.Хакаяшева, А.С.Шабаев, А.А.Жанситов, С.Ю.Хаширова, Х.Х.Сапаев // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения: Материалы XV Международной научно-практической конференции. – Нальчик: 2019. – С. 406-409.
2. Хакаяшева, Э.В. Влияние режимов сушки ПЭЭК на их термическую стабильность / Э.В.Хакаяшева, А.С.Шабаев, С.Ю.Хаширова, Р.А.Шетов // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения: Материалы XV Международной научно-практической конференции. – Нальчик: 2019. – С. 402-405.
3. Хакаяшева, Э.В. Новый метод исследования термической и термоокислительной деструкции суперконструкционных полимеров с помощью газовой хроматографии / Э.В.Хакаяшева, А.С.Шабаев, Р.М.Мамхегов, С.Ю.Хаширова // XXI Менделеевский съезд. – М.: 2019. – Т. 2. – С. 401.

Автор выражает глубокую благодарность к.х.н. Шабаеву А.С., к.ф.-м.н. Шетову Р.А., к.х.н. Жанситову А.А., к.т.н. Мусову И.В. и всему коллективу Центра прогрессивных материалов и аддитивных технологий КБГУ за всестороннюю поддержку при выполнении работы.