

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«КАБАРДИНО-БАЛКАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМ. Х.М. БЕРБЕКОВА»

*На правах рукописи*

**ХАКЯШЕВА ЭЛИНА ВАЛЕРЬЕВНА**

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

Специальность 02.00.06 – высокомолекулярные соединения

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук, профессор  
Хаширова Светлана Юрьевна

Нальчик – 2019 г.

## ПЕРЕЧЕНЬ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

$T_{кр}$	температура кристаллизации
$\varepsilon$	относительное удлинение
$\eta_{прив}$	приведенная вязкость
$\sigma_p$	прочность, напряжение при разрушении
$\sigma_T$	предел текучести
$A_p$	ударная вязкость по Изоду
ГХ	1,4-дигидроксибензол
ДМСО	диметилсульфоксид
ДСК	дифференциальная сканирующая калориметрия
ДФБФ	4,4'-дифторбензофенон
$E_{изг}$	модуль упругости при изгибе
$E_{раст}$	модуль упругости при растяжении
ПАЭК	полиариленэфиркетон
ПГХ/МС	Пиролиз-газовая хроматография-масс-спектрометрия
ПТР	показатель текучести расплава
ПЭК	полиэфиркетон
ПЭКК	полиэфиркетонкетон
ПЭКЭК	полиэфиркетонэфиркетонкетон
ПЭЭК	полиэфирэфиркетонкетон
ПЭЭК	полиэфирэфиркетон
ПЭЭКЭК	Полиэфирэфир-кетонэфиркетон
ПЭЭЭК	Полиэфирэфир-эфиркетон
ТГА	термогравиметрический анализ
$T_{н.д.}$	температура начала деструкции
$T_{пл}$	температура плавления
$T_c$	температура стеклования
ЭПР	электронный (спиновый) парамагнитный резонанс

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	10
1.1 Полиарилэфиркетоны. Структура и получение полиарилэфиркетонов	10
1.2 Деструкция полимеров	16
1.2.1 Виды деструкции полимеров на различных стадиях производства и эксплуатации	16
1.2.2 Особенности деструкции полиэфирэфиркетона. Продукты разложения	18
1.2.3 Механизмы образования основных продуктов разложения	22
1.3 Стабилизация полимеров	29
Выводы к литературному обзору	46
Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	48
2.1 Объекты исследования	48
2.1.1 Полиэфирэфиркетон	49
2.1.2 Стабилизаторы	49
2.1.3 Получение образцов для испытаний	52
2.2 Методы исследования	53
2.2.1 Исследование структуры	53
2.2.2 Исследование термических свойств	53
2.2.3 Механические испытания образцов полиэфирэфиркетона	56
2.2.4 Исследование реологических свойств и вязкости	57
Глава 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	58
3.1 Исследование закономерностей термической и термоокислительной деструкции полиэфирэфиркетона	58
3.2 Влияние режимов сушки ПЭЭК на его термическую стабильность	65
3.3 Исследование способности фосфорсодержащих соединений различной структуры к стабилизации полиэфирэфиркетона	71
3.4. Исследование зависимости термической и термоокислительной стабильности ПЭЭК от содержания фосфорсодержащего стабилизатора	87

3.5. Исследование влияния фосфорсодержащих стабилизаторов различной структуры на термическую стабильность ПЭЭК	99
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	107
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	109
ПРИЛОЖЕНИЕ	121

## ВВЕДЕНИЕ

**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 полиэфирэфиркетон-ов 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-ди-третбутилфенил)пентаэритрол дифосфита (Chinox 626), тетракис(2,4-ди-трет-бутилфенил)-4,4'-бифенилдифосфонита (Hostanox «P-EPQ»), трис(2,4-ди-трет-бутилфенил)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), тетракис(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» 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.

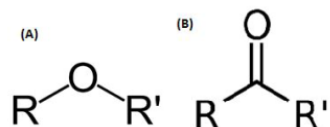
**Структура и объем работы.** Диссертация изложена на 121 странице, состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения и списка цитируемой литературы, включающего 101 ссылку, содержит 49 рисунков и 11 таблиц.

# Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

## 1.1. Полиарилэфиркетоны.

### Структура и получение полиарилэфиркетонов

Полиарилэфиркетоны (ПАЭК) относятся к классу высокотермостойких ароматических простых полиэфиров, содержащих кетонную группу [1].



Эфирная группа (A) и кетонная группа (B)

Основные представители ряда полиарилэфиркетонов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Основные представители ряда полиарилэфиркетонов

Наименование полимера	Структура полимера
Полиэфиркетон (ПЭК)	
Полиэфирэфиркетон (ПЭЭК)	
Полиэфиркетонкетон (ПЭКК)	
Полиэфирэфиркетонкетон (ПЭЭКК)	
Полиэфирэфиркетонэфиркетон (ПЭЭКЭК)	
Полиэфирэфирэфиркетон (ПЭЭЭК)	

Температуры стеклования и плавления ПАЭК повышаются с увеличе-

нием отношения количества кетонных и эфирных групп (рисунок 1).

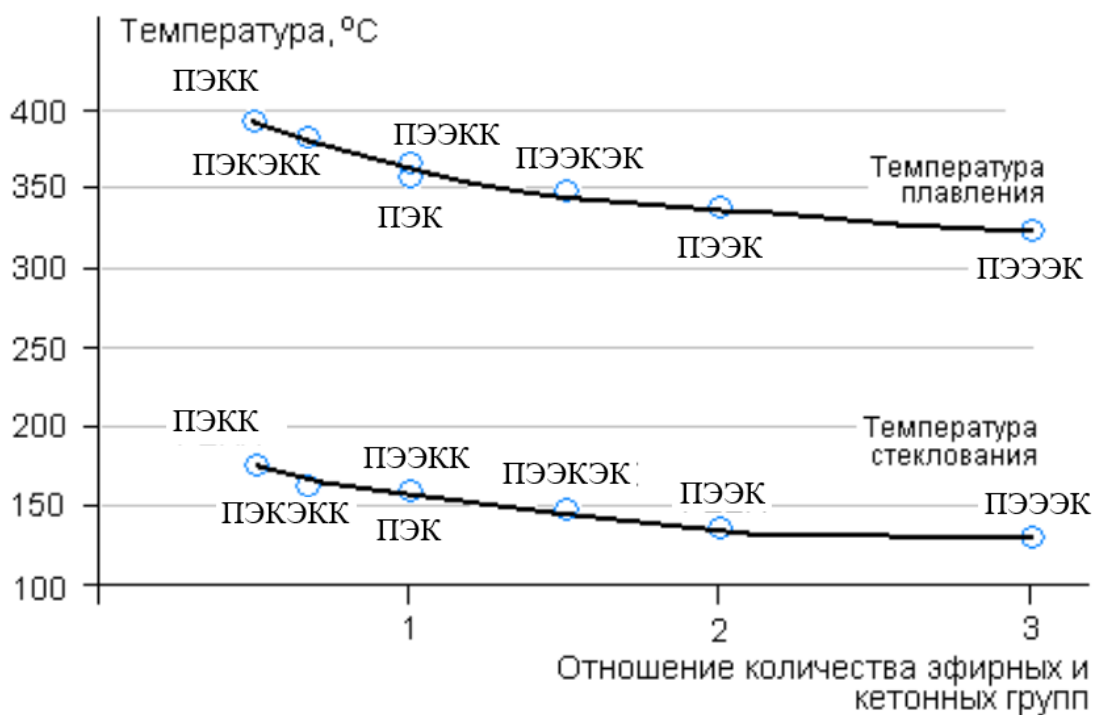


Рисунок 1 – Зависимость температуры стеклования и плавления полиарилэфиркетонов от отношения количества эфирных и кетонных групп

Наибольшее распространение из полиарилэфиркетонов получил полиэфирэфиркетон (ПЭЭК).

Полиэфирэфиркетон – линейный полимер с высокой степенью кристалличности (около 48 %). Ненаполненный ПЭЭК представляет собой непрозрачный материал серого цвета [1]. ПЭЭК состоит из последовательных эфирных и кетонных связей (рисунок 2), данные связи придают полимеру определенную степень гибкости, хотя макромолекула ПЭЭК является жесткой. Эфирно-кетонные связи ПЭЭК препятствуют принятию полностью плоской конформации, но взаимодействие стеков между арильными фрагментами поддерживает высокую кристалличность ПЭЭК. Наличие в структуре ПЭЭК чередующихся двух эфирных связей с одной карбонильной способствует лучшей перерабатываемости ПЭЭК из расплава. В целом, ПЭЭК является чрезвычайно универсальным, стабильным и очень эффективным

полимером.

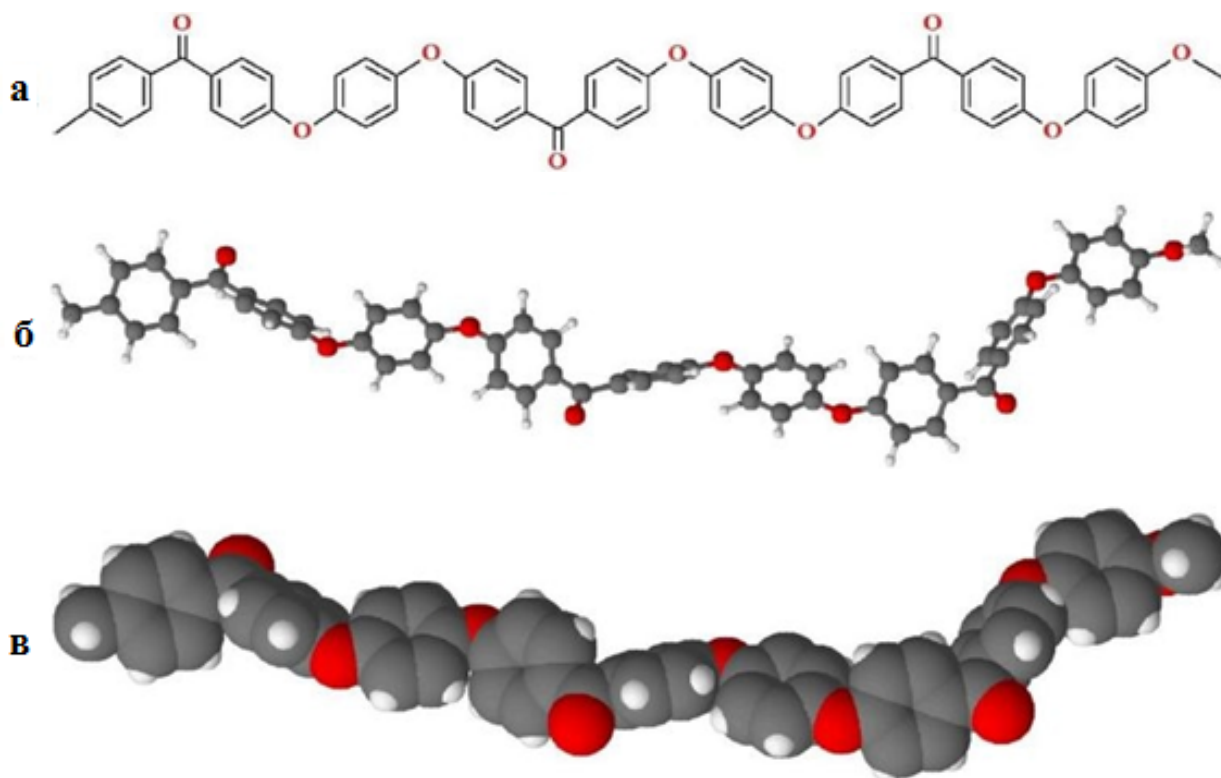


Рисунок 2 – Структура ПЭЭК

Впервые ПЭЭК был получен английскими учеными в 1978 году [2]. В 1980-х годах была начата коммерциализация процесса производства с целью промышленного освоения и применения ПЭЭК в авиационной промышленности. Благодаря превосходным механическим и электрическим свойствам этого материала, таким как устойчивость к высоким температурам и гидролизу, он много лет широко используется в автомобильной, химической и электронной промышленности. Кроме того, положительные свойства ПЭЭК, такие как высокая стойкость к химическому износу, низкая проницаемость для излучения и возможность его модификации различными материалами (стекло- и углеродные волокна), увеличивают его использование в качестве альтернативы металлическим сплавам в промышленных областях [3]. В дальнейшем использование ПЭЭК стало чрезвычайно широко распространенным в медицинской сфере, особенно для замены титановых материалов [4].

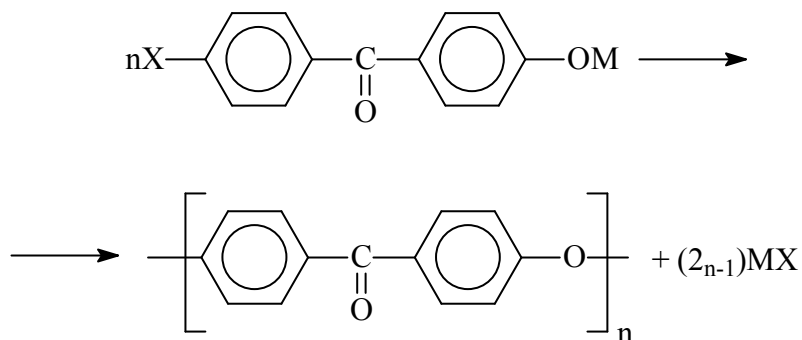
ПЭЭК является одним из наиболее изученных полимеров в семействе

ПЭЭК. Он прочен, пластичен, устойчив к истиранию и демонстрирует отличные усталостные характеристики и несущие свойства даже при высокой температуре. В стеклообразном состоянии при комнатной температуре он обладает низкой воспламеняемостью, высокотемпературной стойкостью, химической стойкостью к широкому спектру органических и неорганических растворителей с точки зрения растворения и растрескивания под действием растворителя. Растворяется только в 98 %-ной серной кислоте. ПЭЭК также особенно устойчив к воздействию высокой температуры воды и пара, радиации. Он обрабатывается на различном производственном оборудовании при температуре от 390 до 420 °С [4]. Плотность его составляет около 1300 кг/м<sup>3</sup>. [5]. Вязкость может значительно варьироваться в пределах 130-450 Па·с при 400 °С для разных марок одного и того же материала от одного и того же производителя [5]. У ПЭЭК  $T_{пл} = 335-343$  °С,  $T_{ст} = 143-150$  °С,  $T_{кр} = 177-180$  °С и 220 °С (холодная кристаллизация), 290-305 °С (из расплава). Кроме того, ПЭЭК обнаруживает двойные пики плавления, нижний пик проявляется в диапазоне на 10-15 °С выше температуры кристаллизации [6], а пик соответствующий температуре плавления появляется при температуре около 340 °С [7] и не зависит от температуры кристаллизации.

Известны два основных промышленных варианта получения ПЭЭК: электрофильное и нуклеофильное замещение. При этом в промышленности используется в основном метод нуклеофильного замещения. Еще в 1970-х гг. фирма ICI (Imperial Chemical Industries, Великобритания) стала ведущей по разработке полиэфиркетонов методом нуклеофильного замещения, основным на поликонденсации бисфенола и ароматического дигалогенида в присутствии солей щелочных металлов. В 1978 г. ICI (Imperial Chemical Industries) осуществила выпуск промышленной марки ПЭЭК – Victrex.

Поликонденсация при синтезе ПЭЭК по нуклеофильному механизму может протекать за счет взаимодействия фенолятов и ароматических дигалогенидов (схема 1):

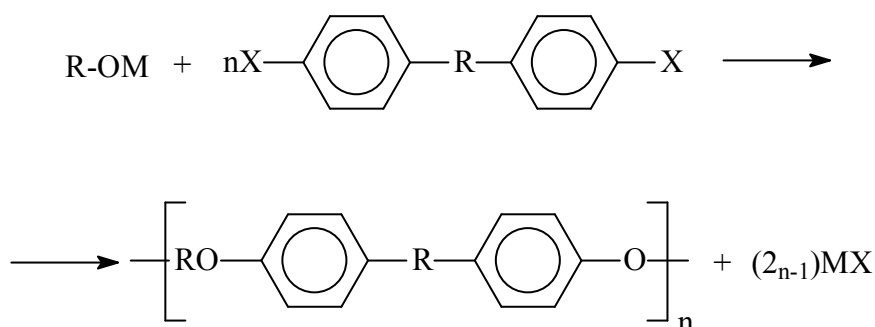
Схема 1



где  $X = \text{F}, \text{Cl}$ ;  $M = \text{Na}, \text{K}$ .

производных ароматических бисфенолов с активированными ароматическими дигалогенидами или же ароматическими нитросоединениями (схема 2):

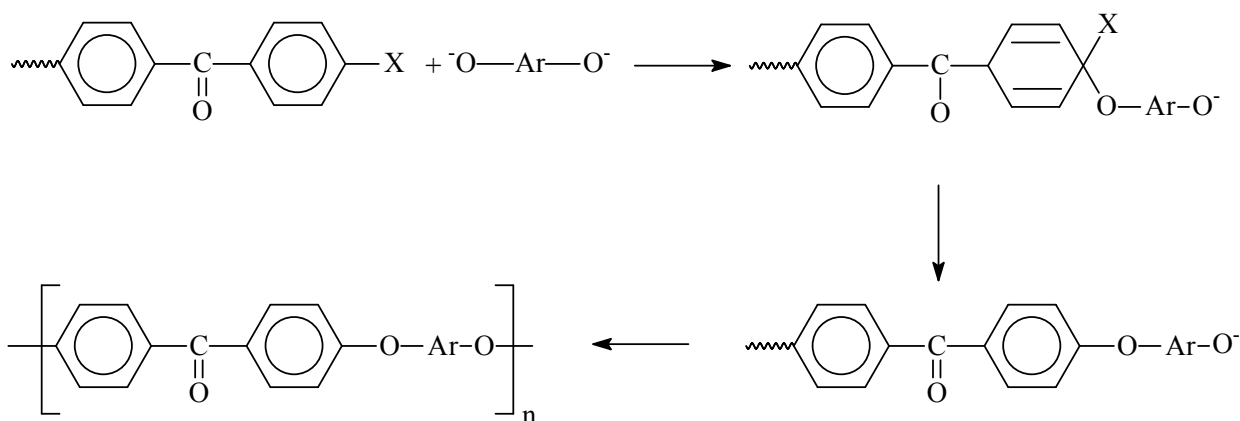
Схема 2



где  $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{NO}_2$ ;  $M = \text{Na}, \text{K}, \text{Si}(\text{CH}_3)_3$ .

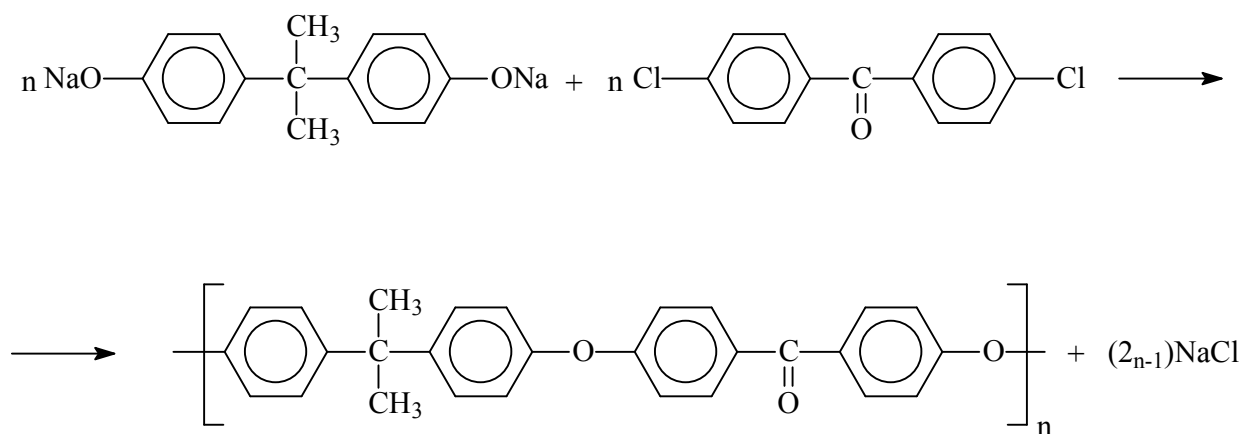
При нуклеофильном замещении галогена в арилдигалогенидах образуется карбанионный интермедиант - комплекс Мейзенгеймера, стабилизирующий отрицательный заряд у ароматического кольца (схема 3):

Схема 3



О синтезе ПАЭК указанным выше способом впервые сообщается в публикации 1967 г., где в процессе поликонденсации бифенолята натрия с ароматическим дигалогенидом в растворе диметилсульфоксида (ДМСО) был получен ПАЭК [8]. В качестве катализатора в синтезе использовался оксид меди. Полученный полимер имел низкую молекулярную массу, что авторы объяснили малоактивностью в реакции поликонденсации 4,4'-дихлорбензофенона (схема 4).

Схема 4



В работе [9] хлорсодержащий дигалогенид заменили на 4,4'-дифторбензофенон и получили ПАЭК с высокой молекулярной массой. Активность фторсодержащего дигалогенида оказалась достаточной для проведения поликонденсации без использования катализатора.

Многочисленные исследования синтеза ПАЭК методом нуклеофильного замещения показали, что успешность процесса поликонденсации зависит от правильного выбора структуры и соотношения исходных мономеров [9-13], а также природы растворителя [9, 12, 14-29]. Наиболее предпочтительными растворителями для проведения поликонденсации аморфных ПАЭК являются апротонные диполярные растворители (диметилсульфоксид, N,N-диметилацетамид, N,N-диметилформамид и т.д.), однако получить кристаллический ПЭЭК возможно лишь в растворителях с температурой кипения выше 300 °С (дифенилсульфон, бензофенон, флуоренон и т.д.).

## 1.2 Деструкция полимеров

### 1.2.1 Виды деструкции полимеров на различных стадиях производства и эксплуатации

Различные технологические и эксплуатационные условия (температура, атмосфера, механические нагрузки, облучение, влага и др.) могут оказать существенное влияние на срок эксплуатации полимера и изделий из него.

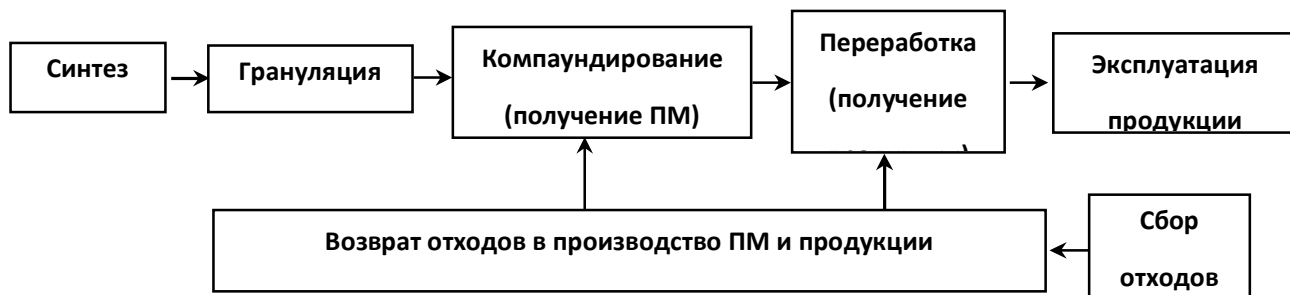


Рисунок 3 – Основные стадии производства и эксплуатации полимерных материалов

Это воздействие может привести к деструкции (разрушению на молекулярном уровне) [30-36], снижению и потере технологических и эксплуатационных характеристик.



Таблица 2 – Основные факторы, вызывающие деструкцию полимерных материалов при переработке и эксплуатации [35]

№ п/п	Стадии цикла	Воздействующие факторы	Виды разрушения
1	Синтез	-	-
2	Грануляция	Температура, кислород	Термоокислительное
		Напряжение сдвига	Механическое
		Влага	Гидролитическое
		Примеси (кислоты, металлы и пр.)	Химическое
3	Получение	Температура, кислород	Термоокислительное
		Напряжение сдвига	Механическое
		Влага	Гидролитическое
		Примеси (кислоты, металлы и пр.)	Химическое
4	Первичная переработка	Температура, кислород	Термоокислительное
		Напряжение сдвига	Механическое
		Влага	Гидролитическое
		Примеси (кислоты, металлы и пр.)	Химическое
5	Эксплуатация изделий в течение заданного срока	Температура, кислород	Термоокислительное
		УФ-излучение	Фотодеструкция
		Влага	Гидролитическое
		Химические вещества (водные растворы кислот и щелочей, амины, кислоты, спирты, масла, жиры, гликоли, органические растворы, металлы и пр.)	Гидролиз, аминолит, ацетолит, алколиз и пр.
6	Сбор и вторичная переработка отработанной первичной продукции для получения вторичной продукции (последующий цикл)	Температура, кислород	Термоокислительное
		Напряжение сдвига	Механическое
		Влага	Гидролитическое
		Примеси (кислоты, металлы и пр.)	Химическое

Ясно, что для полной реализации свойств и эффективного использования полимерных материалов все более актуальной становится необходимость их защиты от негативного влияния окружающей среды на каждой из стадий производства и эксплуатации.

## 1.2.2 Особенности деструкции полиэфирэфиркетона.

### Продукты разложения

В основе термических превращений полимерных материалов лежат химические реакции, вызванные действием высоких температур и/или присутствием главным образом кислорода в окружающей среде. Исследования в области термодеструкции полимеров являются весьма практичными, так как изучение механизмов деструкции полимеров позволит управлять процессами их эксплуатации и переработки.

Авторами [37] по методике [38] были изучены основные продукты деструкции ПЭЭК, к которым относятся монооксид и диоксида углерода, фенол и ароматические эфиры. Было выявлено, что наряду с выходом газообразных продуктов при расщеплении полимерной цепи в системе образуется небольшое количество коксового остатка, что говорит о протекании при высоких температурах процессов структурирования [39]. Очевидно, что деструкция ПЭЭК начинается со случайного гомолитического распада простых эфирных или карбонильных связей в полимерной цепи [40].

В таблице 3 приведены основные продукты деструкции ПЭЭК при различных температурах ПГХ/МС (Пиролиз-газовая хроматография-масс-спектрометрия) [41].

Таблица 3 – Продукты деструкции ПЭЭК [41]

Температура	Продукт разложения	
450 °С	4-Феноксифенол 1,4 - Дифеноксibenзол	
650 °С	СО, СО <sub>2</sub>	
	Дифениловый эфир	
	Фенол	
	Бензен	
	Дибензофуран	
	Гидрохинон	
	750 °С	4- Гидроксидибензофуран
		4- Гидроксibenзофенон
		п-Бензохинон
		Бензофенон
Бифенил		
1100 °С	Нафталин	
	Флуорен	
	4- Гидроксibenзофенон 1,4- Дифеноксibenзол 4- Фенилфенол	

Методом ПГХ/МС на первой стадии деструкции ПЭЭК при 450 °С в качестве продуктов разложения идентифицированы 1,4-дифеноксibenзол и 4-феноксифенол [41] (рисунок 4), из чего следует, что деструкция инициируется расщеплением концевых участков полимерной цепи.

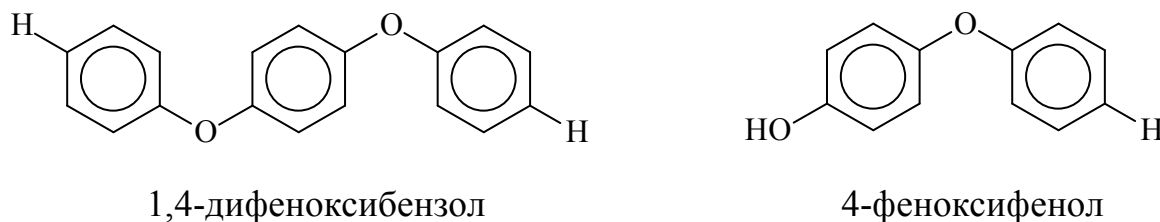


Рисунок 4 – Основные продукты деструкции ПЭЭК при 450 °С

Обнаружено, что такие летучие продукты, как дифениловый эфир, бензол, метилбензол, СО и СО<sub>2</sub> образуются при 650 °С, дальнейшее увеличение температуры пиролиза до 750 °С и выше приводит к выделению дибензофу-

рана, бифенила и нафталина, которые выделяются по мере роста случайности разрыва основной полимерной цепи.

При температуре пиролиза 650 °С наблюдается выделение и дибензофурана, структура которого представлена на рисунке 5 [42].

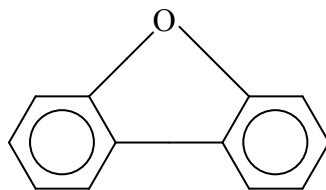


Рисунок 5 – Дибензофуран

Дибензофуран образуется в результате рекомбинации соседних радикалов в ароматическом ядре с образованием дибензофурана (рисунок 6) по следующему механизму [41]:

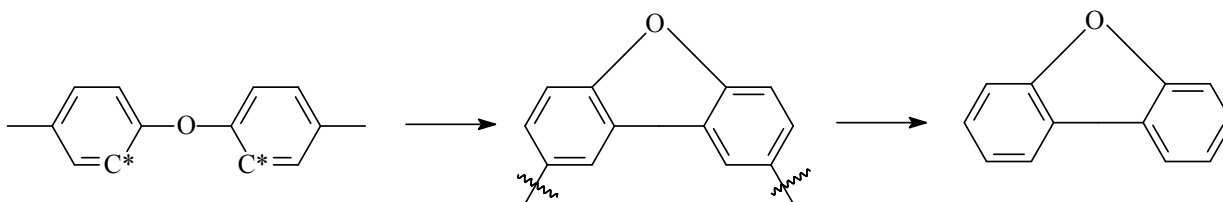


Рисунок 6 – Образование дибензофурана при рекомбинации радикалов

Схожесть со схемой выделения дибензофурана указывает на то, что все эти продукты – результат рекомбинации свободных радикалов, образующихся в результате расщепления эфирной или карбонильной связи основной полимерной цепи [41]. В конечном итоге может образоваться бифенил по следующей схеме (рисунок 7):

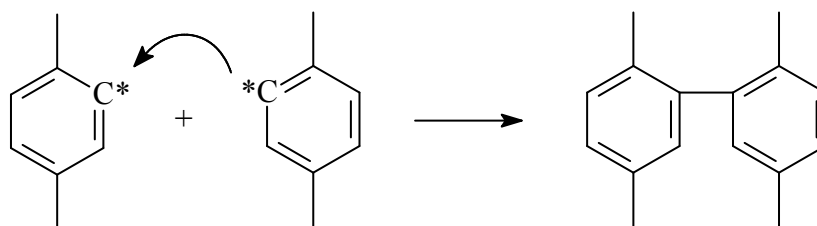


Рисунок 7 – Рекомбинация соседних радикалов с образованием бифенила

Эфирная группа является более стабильной, чем карбонильная, на это указывает следующее: в продуктах разложения поли (1,4-фениленоксида) найден димер дибензофурана, но не идентифицировано соответствующее карбонильное производное. Однако авторы [41] считают бензофенон (рисунок 8) второстепенным продуктом разложения ПЭЭК при температуре пиролиза 750 °С, а его структура связана с дибензофурановым карбонильным производным, которое было обнаружено (в следовых количествах) методами ТГА и масс-спектрометрии. [44].

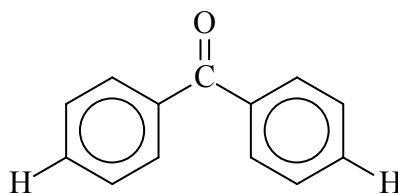


Рисунок 8 – Бензофенон

При температуре пиролиза 1500 °С – методом ПГХ/МС фенол обнаружен в два-три раза большем количестве, чем бензол. Показано, что выход фенола на два порядка выше соответствующей величины в полученной методом ТГА в инертной среде [42]. Наблюдаемый эффект объясняется авторами таким образом, что при разрыве эфирной связи образуются концевые радикалы, в результате чего после отщепления водорода фенол выделяется в качестве основного продукта разложения. Среди продуктов пиролиза присутствуют моно- и диоксид углерода, а это означает, что также происходит и разрыв карбонильной связи [42]. Таким образом, предполагается, что при более низких температурах происходит расщепление эфирной группы с образованием в основном фенола. И, напротив, CO<sub>2</sub> выделяется в качестве основного продукта пиролиза при более высоких температурах (разложение карбонильной группы).

Выше 900 °С в ПГХ/МС (пиролиз – газовая хроматография – масс-спектрометрия) выявляются значительные количества 4-гидроксифенила, возможно, из-за продолжающегося пиролиза эфирсодержащих частиц в не

полностью карбонизированном твердом остатке. Механизм данного процесса показан ниже (рисунок 9):

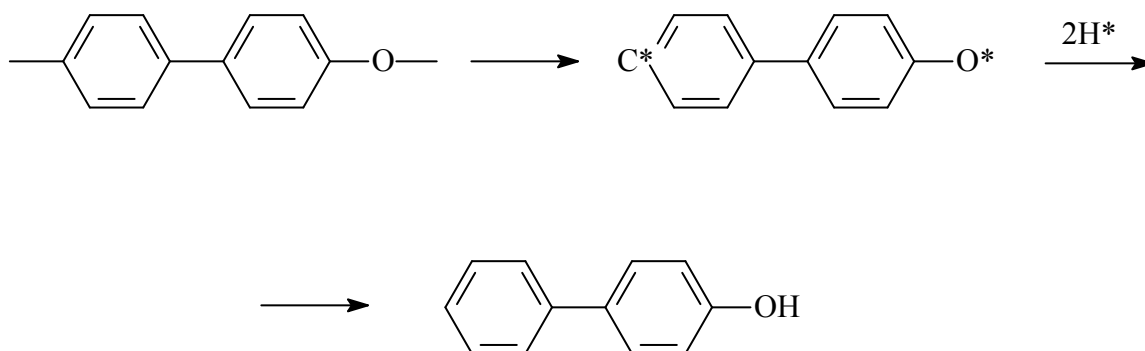


Рисунок 9 – Пиролиз твердых остатков с образованием фенолфенола [41]

Наличие коксового остатка свидетельствует о том, что случайный разрыв основной цепи сопровождается процессами структурирования. Данные, полученные методом газовой хроматографии в сочетании масс-спектроскопией (ПГХ/МС), показывают, что карбонизация может быть основным путем пиролиза ПЭЭК при температуре выше 750 °С [41].

### 1.2.3 Механизмы образования основных продуктов разложения

Для объяснения описанного выше выделения газообразных продуктов разложения [41, 42, 44-46] авторами [47, 48] предложены следующие механизмы их образования.

Механизм образования 1,4-дифеноксibenзола и 4-феноксифенола связан с разрывом полимерной цепи по карбонильной группе. В этом случае два радикала от каждого деления стабилизируются до феноксигрупп. При этом образовавшийся карбонильный радикал может окислиться до карбоновой кислоты или превратиться в альдегид путем отщепления водородного радикала в анаэробных условиях. Эти продукты могут способствовать вспениванию полукокса и выделению CO и CO<sub>2</sub> при 650 °С.

Дифениловый эфир и фенол образуются при 650 °С. Для образования 4-феноксифенола при 450 °С необходимо меньше энергии, чем реакции разрыва связи при 650 °С, так как промежуточные соединения радикала арила и

фенокси-радикала не имеют дополнительной резонансной стабилизации арилкетонového или фенольного кольца.

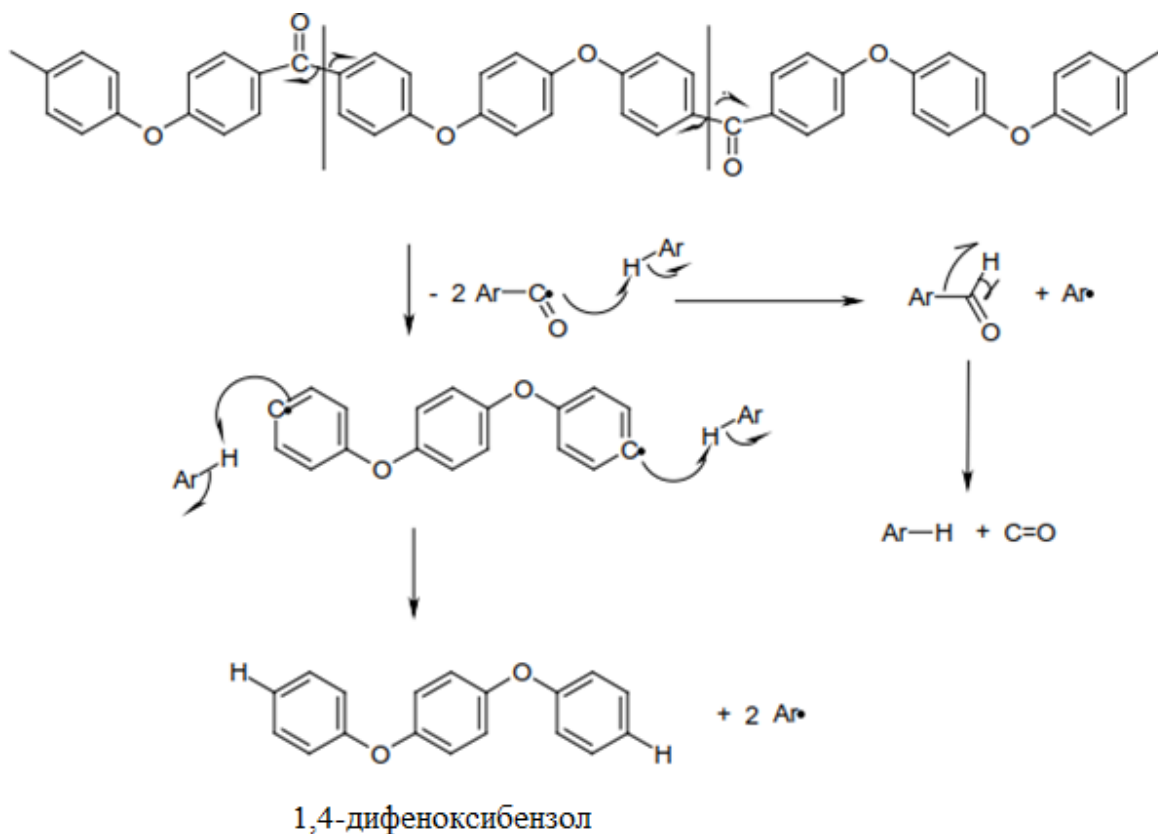


Схема 5 – Образование 1,4-дифеноксibenзола при 450 °С

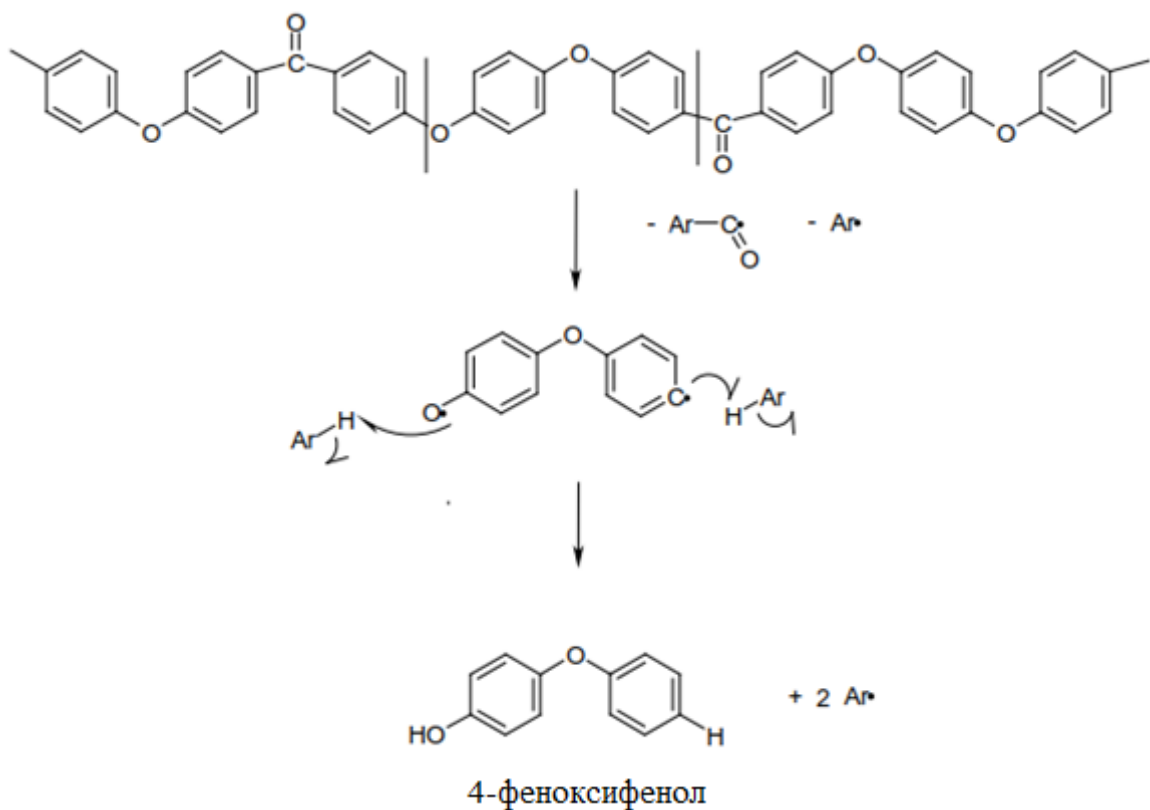


Схема 6 – Образование 4-феноксifenола при 450 °С

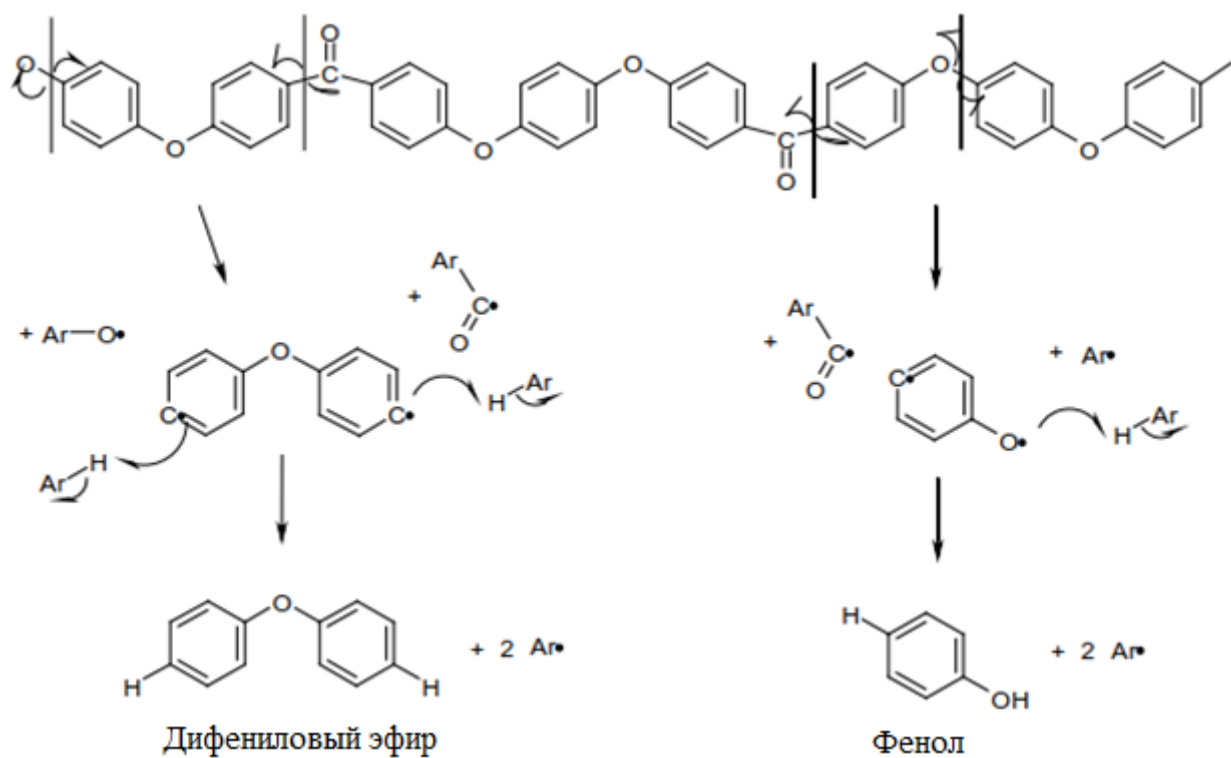


Схема 7 – Образование дифенилового эфира и фенола при 650 °С

Кроме того, образовавшиеся карбоновые кислоты при этой температуре предварительно могут выделять диоксид углерода в результате декарбоксилирования, а альдегиды – монооксид углерода в результате декарбонилирования.

Продолжение образования фенола и начало образования бензола наблюдается при 750 °С. Бирадикалы еще не сформированы, но для простоты они представлены на схеме 8 одновременно, хотя в действительности этот процесс поэтапный.

Гидрохинон и бензохинон также образуются при 750 °С, при этой температуре могут образовываться менее стабильные радикалы и бирадикалы. Бирадикальный путь, вероятно, приведет к выделению бензохинона, тогда как ступенчатый процесс – к образованию гидрохинона.



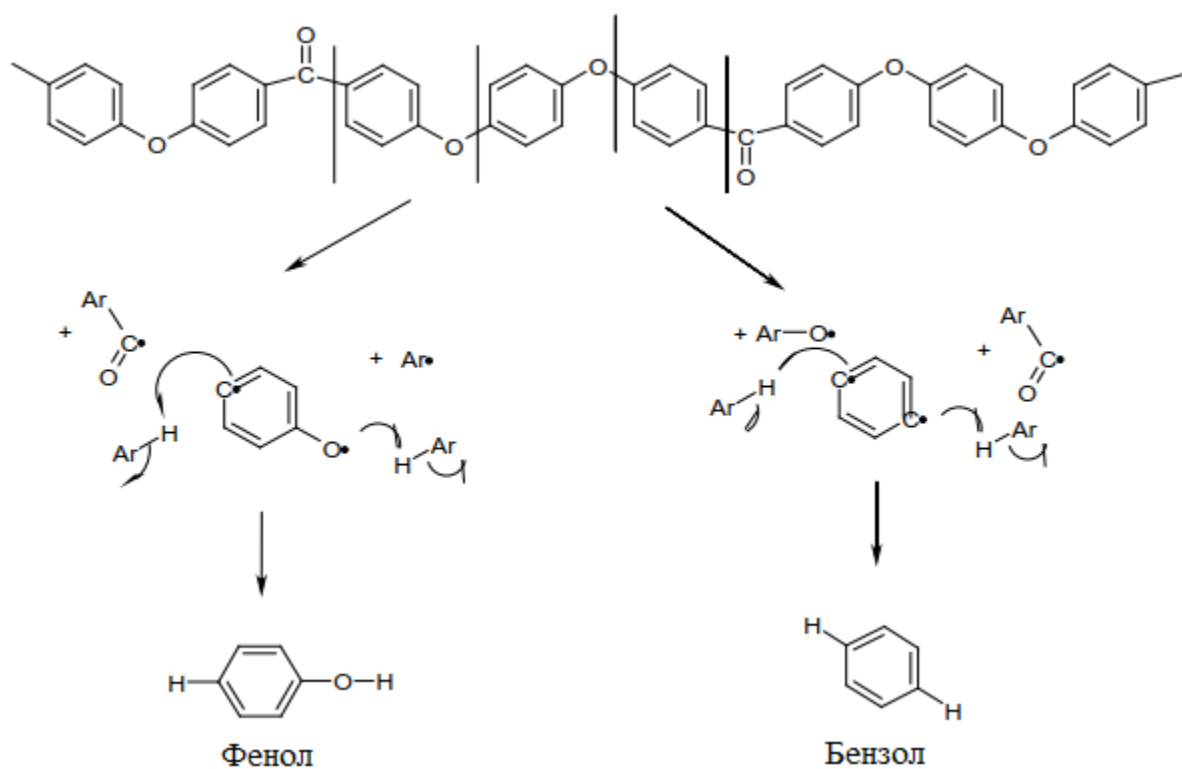


Схема 8 – Образование фенола и бензола при 750 °С

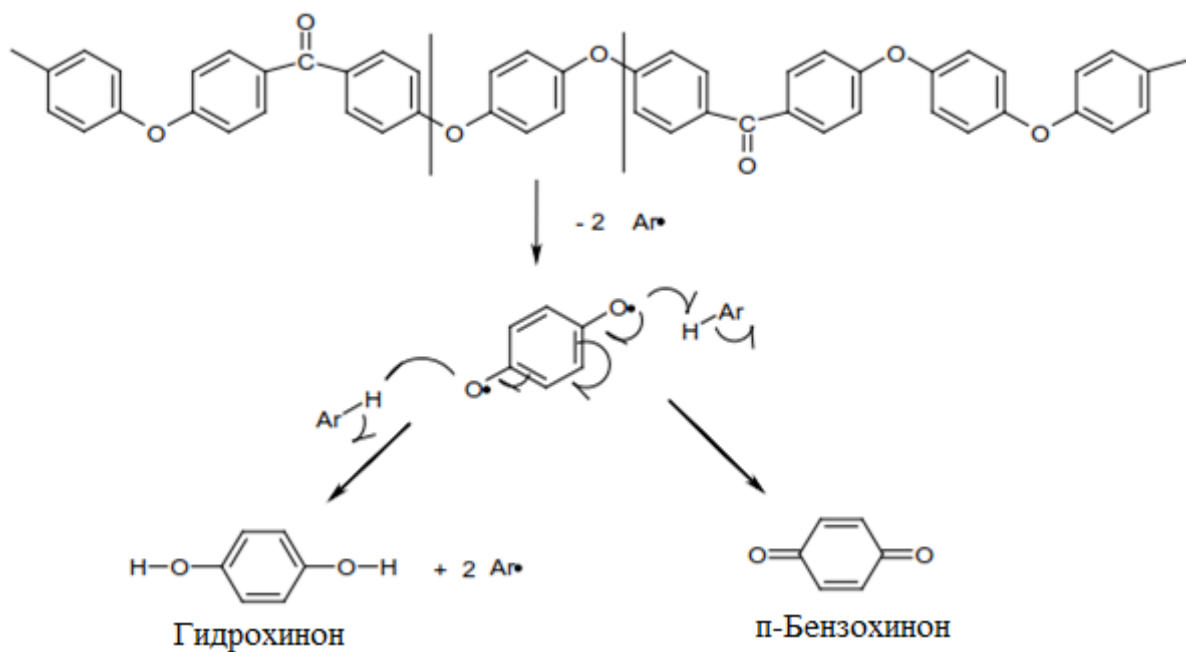


Схема 9 – Образование гидрохинона и бензохинона при 750 °С

Дальнейший распад полимерной цепи при 750 °С приводит к выделению дибензофурана и дибензофуранола.

Благодаря эффекту карбонильного индуктивного удаления электронов при высоких температурах образуются бензофеноновые радикалы, причем в несколько стадий. Эти радикалы могут отщеплять атомы водорода от соседних ароматических колец и образовывать бензофенон.

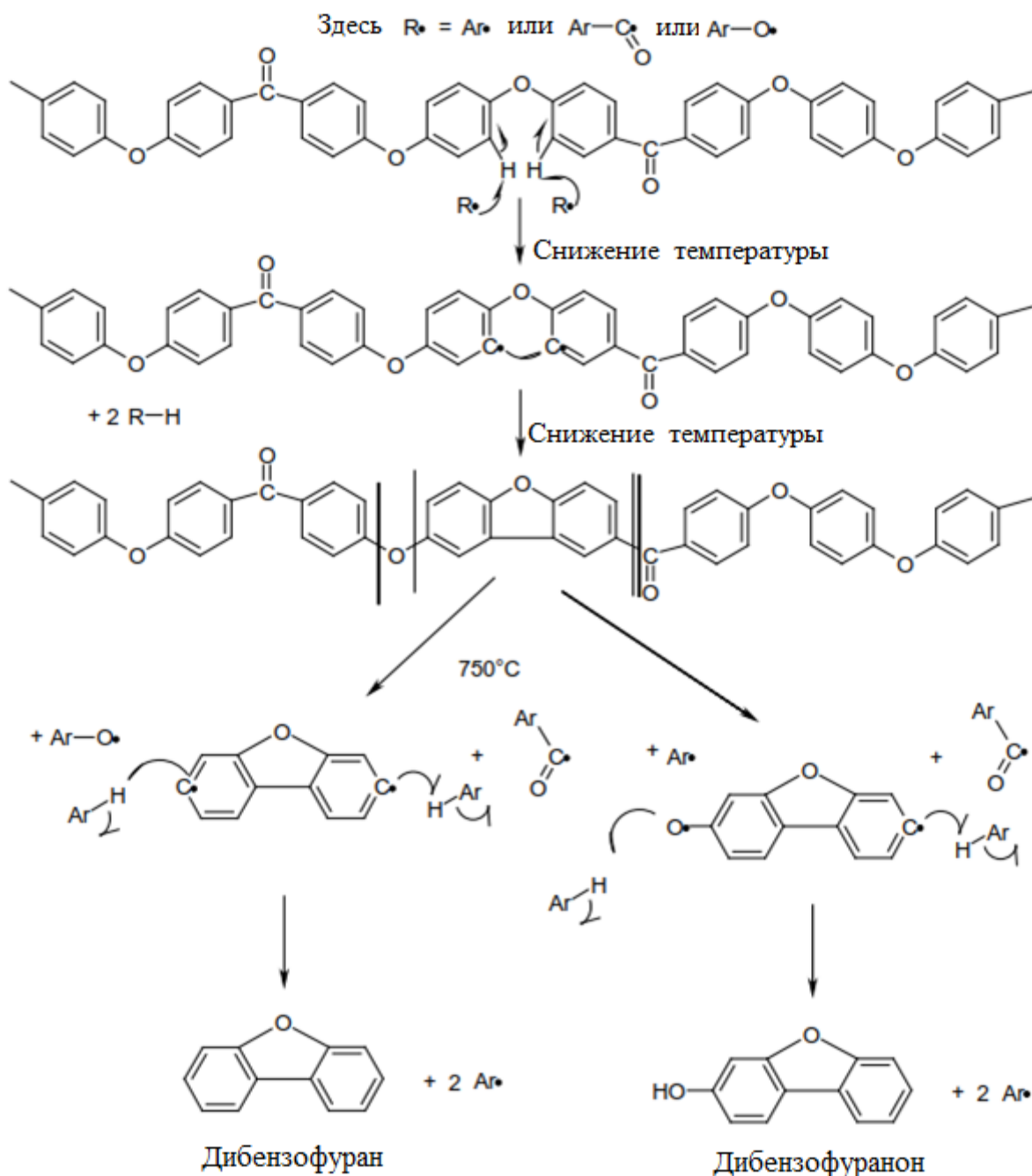


Схема 10 – Образование дибензофурана и дибензофуранола при 750 °С

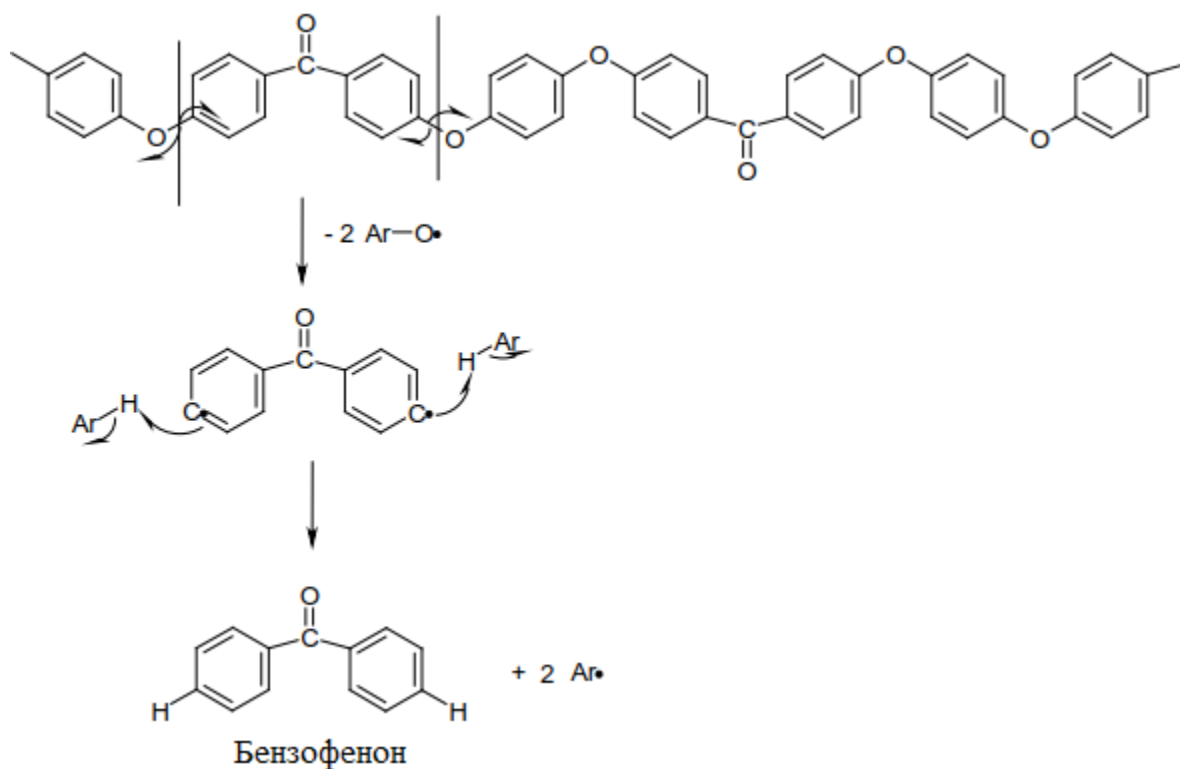


Схема 11 – Образование бензофенона при 750 °С

Взаимодействие двух ароматических радикалов приводит к образованию бифенильной группы. Образовавшаяся структура в дальнейшем расщепляется и высвобождает молекулу бифенила.

Коксообразование наблюдается при температурах 650 °С (начало) и до 1000 °С и выше. При этом в результате образования радикальных центров на соседних бензольных кольцах, присоединенных к карбонилу, монооксид углерода может удаляться флуореноном с образованием радикала, который в свою очередь может циклизироваться с другим соседним ароматическим радикалом и затем реароматизироваться, в результате чего начнется образование графита. Флуореноны не обнаружены в газовой фазе, но идентифицированы в твердой фазе при температуре 400-500 °С с использованием FTIR-спектроскопии на пленках ПЭЭК [49].

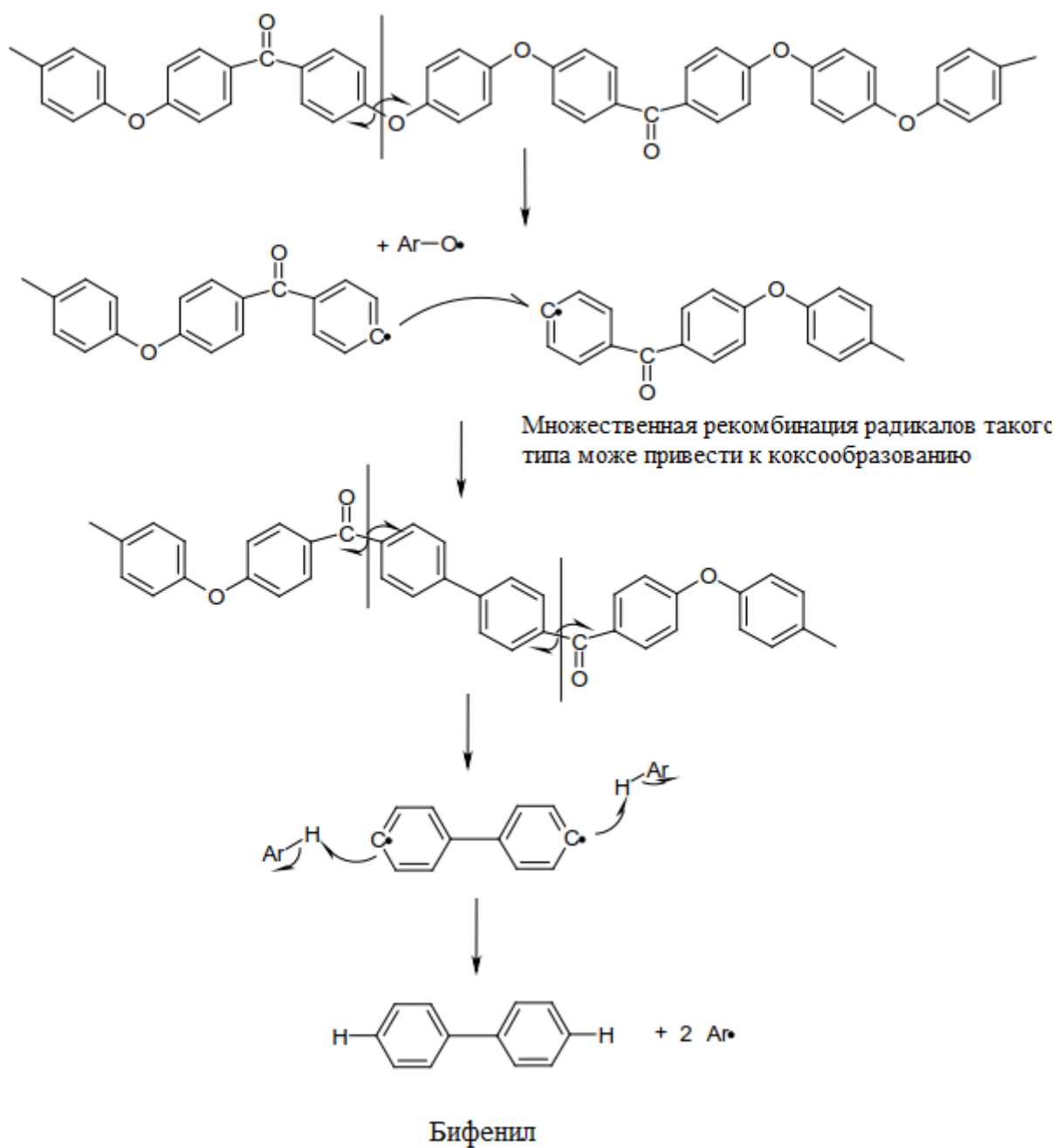


Схема 12 – Образование бифенила при 750 °С

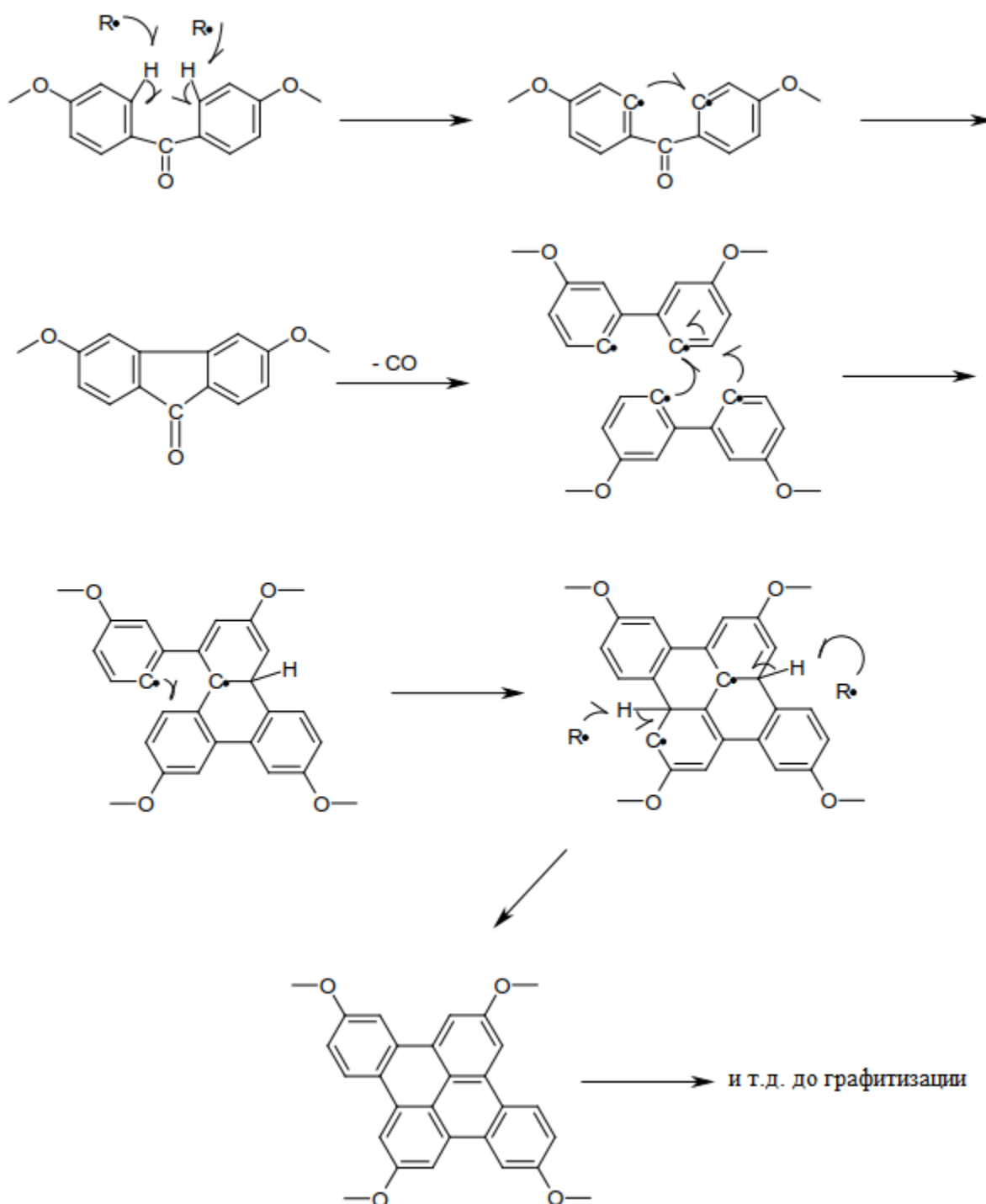


Схема 13 – Графитизация при 650-1100 °С

Таким образом, изучение механизма термической деструкции ПЭЭК выявило, что основными продуктами пиролиза являются бензофенон, дибензофуран, бензол, фенол, дифениловый эфир, моно- и диоксид углерода.

### 1.3 Стабилизация полимеров

Одним из перспективных направлений повышения качества термостойких полимерных материалов является стабилизация, главной задачей которой является защита структуры полимерного материала от разрушающего влияния тепла, радиации, механических и химических воздействий. Ввиду указанного выше многообразия деструктивных процессов в полимерной макромолекуле можно сделать очевидный вывод о том, что нереальна стабилизация каким-либо единым методом всех полимеров.

Первоочередная потребность в стабилизаторах возникает уже при первичной переработке полимеров. Как известно, полимерный материал необходимо для переработки перевести в расплав, и областью переработки является область температур между плавлением и термическим распадом полимера. Чем шире эта область и чем более температура переработки выше температуры плавления ( $T_{пл}$ ), тем легче и эффективнее процесс переработки. Для расширения этой области перспективнее следовать по пути понижения температуры плавления, но это предполагает и снижение теплостойкости материала. В настоящее время большая часть полимерных материалов перерабатывается с добавлением стабилизаторов.

**Классификация стабилизаторов.** Системы для стабилизации полимеров в процессе переработки удобно классифицировать следующим образом [50, 51]:

- первичные стабилизаторы – антиоксиданты (фенолы с объемными заместителями или ароматические амины);
- вторичные стабилизаторы – воздействие на полимер сводится к удалению перекисных радикалов и разложению гидроперекисей при их образовании (соединения серы и фосфора – сульфиды, простые тиоэфиры, фосфиты и фосфонаты);
- хелатирующие агенты – дезактивация металлов, способствующих деструкции полимера за счет ускорения разложения гидроперекисей с образованием активных радикалов (органические производные фосфинов и фосфитов и

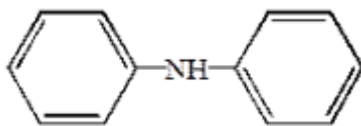
азотсодержащие органические соединения, например, меламина);  
 – стабилизаторы для галогенсодержащих полимеров – препятствующие термоокислительной, термической деструкции и процессу дегидрогалогенирования (основные соли свинца, слабые основные мыла, карбоксилаты тяжелых металлов, кадмиевые и цинковые мыла и меркаптиды).

В настоящее время стабилизаторы классифицируют по химическим признакам, техническим свойствам и по областям применения.

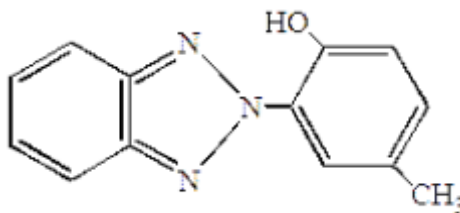
В основе химической классификации – тип функциональных групп, играющих основную роль при замедлении процессов деструкции полимеров. Она удобна в области получения (синтеза), исследования свойств полимерных материалов, механизмов действия и эффективности стабилизаторов, а также при изучении их химии и технологии.

По химическому строению стабилизаторы классифицируют на следующие группы [52]:

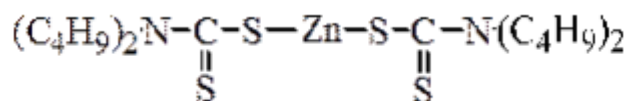
- 1) производные ароматических аминов, например, дифениламин:



- 2) гетероциклические азотсодержащие соединения, например, 2-(2'-гидрокси-5'-метилфенил)бензотриазол:

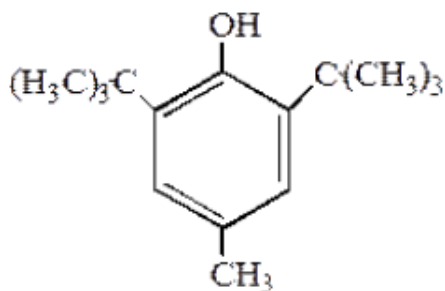


- 3) производные тиокарбамида и дитиокарбаминовой кислоты, например, дибутилдитиокарбамат цинка

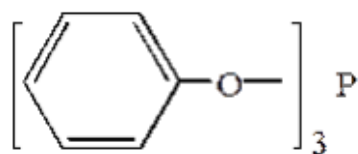


- 4) производные фенолов, например, одноядерные алкилированные фенолы, замещенные бисфенолы, многоядерные фенолы, о-карбонилзамещенные фе-

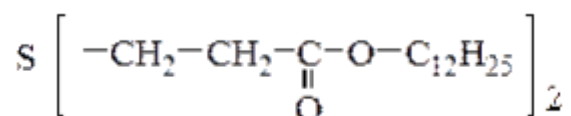
нолы, 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол:



5) фосфорсодержащие соединения, например, трифенилфосфит:



6) серосодержащие соединения, например, тио(дилаурил-пропионат):



7) металлсодержащие соединения, например, стеарат кальция, диалкилкарбонилат олова и другие различные соли органических и неорганических кислот.

По области применения стабилизаторы можно разделить на 6 групп. Некоторые соединения одновременно могут применяться для защиты полимера от нескольких видов разрушений [51, 52]:

1. Антиоксиданты или термостабилизаторы предназначены для защиты полимера от термо- и термоокислительной деструкции (оловоорганические и фосфорсодержащие соединения, производные дифениламина, фенолов и т.д.).
2. Антиозонаты – для защиты от озонового и светоозонового воздействия (некоторые производные фенолов, никелевые соли карбоминовых кислот).
3. Фотостабилизаторы – для защиты полимера от УФ-лучей и от влияния естественных погодных условий (серосодержащие оловоорганические соединения, производные гидроксibenзофенона).
4. Противоутомители – защищают от растрескивания при переменных на-



грузках (например, производные дифениламина).

5. Пассиваторы поливалентных металлов предназначены для защиты полимера от металлических «ядов», примесей продуктов разложения катализаторов, используемых при полимеризации (например, все производные ароматических аминов).

6. Ароматические углеводороды с конденсированными ядрами, фенолы и ароматические амины и др. – антирады – для защиты полимерных материалов от разрушающего действия  $\gamma$ -излучения.

Фосфорорганические соединения находят широкое применение в качестве модификаторов и, в частности, стабилизаторов полимерной матрицы. В большинстве случаев имеют место исследования влияния фосфорсодержащих соединений различной природы на сохранение бездефектной структуры полимера в результате кратной переработки. В качестве критерия сохранения свойств полимера, подвергнутого термоокислительному воздействию при экструзии, выбирают деформационно-прочностные, реологические, молекулярно-массовые, диэлектрические характеристики, а также химическую стойкость. При этом эффективность созданных стабилизаторов сравнивается с результатами использования известных «классических» – Ирганокса и др.

В основном такие исследования связаны с модификацией и стабилизацией полиолефинов [54-60] полиэфиров различной природы и жесткости цепи [61-67], но в большинстве случаев объектом изучения выбраны гибкоцепные полимеры.

Важнейшей разновидностью стабилизаторов являются антиоксиданты. Из всего их разнообразия в стабилизации от термоокислительной деструкции высокотемпературных суперконструкционных полимеров, таких как ПЭЭК, часто используются в том числе фенольные антиоксиданты. Их эффективность не одинакова по отношению к разным полимерам и требует дополнительного изучения.

Таким образом, проблематика, связанная с переработкой и использованием ПЭЭК, который широко применяется особенно в аэрокосмической, ав-

томобильной и медицинской промышленности благодаря превосходной химической стойкости, превосходным механическим, трибологическим свойствам и высокой температуре эксплуатации [68-70], сводится к следующему.

Полимер подвергается разложению и/или сшивается в процессе экструзии и литья под давлением из-за высокой температуры переработки, которая может достигать значений выше его температуры плавления (370 °С и выше) [71]. Разложение приводит к ухудшению свойств ПЭЭК – происходит окрупчивание и затруднение формования. В работах [72-74] показано, что при высокотемпературной обработке ПЭЭК имеет место прогрессирующая реакция разветвления, за которой последует сшивание. Возможно, сшивание может легко происходить между двумя соседними цепями, что следует связывать с появлением свободных радикалов, расположенных в мета-положении карбонильных групп. В обзорной работе [47] приводятся результаты исследования воспламеняемости ПЭЭК и механизмы его разложения вместе с образующимися продуктами разложения при различных температурах. Но в литературе мало работ по результатам, подтверждающим присутствие предполагаемых продуктов и промежуточных продуктов в фазе твердого вещества/расплава и, в особенности, предлагающих варианты стабилизации ПЭЭК при плавлении.

При этом существует много методов улучшения стабилизации полимеров при переработке в расплаве [75-81], и чаще всего применяются антиоксиданты, уменьшающие окислительную деструкцию. А среди антиоксидантов наиболее известными и широко используемыми являются фенольные и фосфорные, комбинация которых при определенных обстоятельствах может дать хороший эффект. Такие результаты (сочетания фенольных и фосфорных антиоксидантов) приводятся в литературе относительно расплава полиэтилена [82, 83]. Три вторичных фосфорных антиоксиданта с различной химической структурой (фосфонит, фосфит и фосфин) сравниваются в работе [84]. Выводы авторов последней работы сводятся к тому, что, например, фосфин

показывает лучшую эффективность стабилизации расплава, в то время как фосфонит наиболее эффективно защищает полимер от обесцвечивания. Но мало сообщений о такого рода исследованиях по повышению стабильности ПЭЭК с помощью антиоксидантов из-за сложных условий переработки ПЭЭК и отсутствия высокотемпературных антиоксидантов.

Следует указать на существование нескольких методов оценки стабильности полимеров. Термогравиметрический анализ (ТГА) обычно используются для оценки термостабильности ПЭЭК по температуре начала деструкции полимера. Термостабильность расплава полимеров и их композитов – довольно распространенный параметр для оценки эффективности стабилизатора в типичных условиях обработки, таких, как ограниченная атмосфера кислорода и высокая нагрузка сдвига. Взаимосвязь между вязкостью расплава (или, наоборот, показателем текучести расплава) и временем продолжительности при изучении реологических свойств может быть косвенным показателем разрыва цепи, изменения молекулярной массы или соответствующих изменений в полимерных структурах [85]. Исследователи часто сосредоточены на ряде слабых центров (разветвления, ненасыщенные и кислородсодержащие группы) [86, 87], но мало внимания уделяется свободным радикалам в полимере, что может быть важным фактором для разложения или сшивания полимера. Между тем известно, что свободные радикалы в полимерах считаются фактором нестабильности, который может быть инициатором реакции сшивки или разрушения цепей. Одним из эффективных методов измерения для наблюдения за структурой и количеством свободных радикалов считается электронный спиновый парамагнитный резонанс (ЭПР) [88], который как считается, обеспечивает способ изучения влияния свободных радикалов на полимеры, обработанные при высокой температуре, и оценки эффективности антиоксидантов.

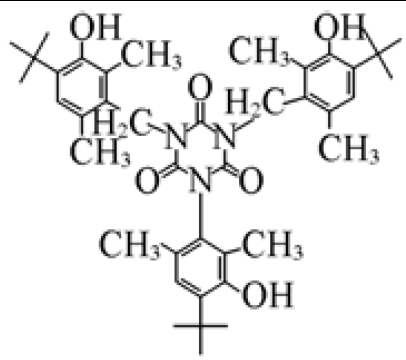
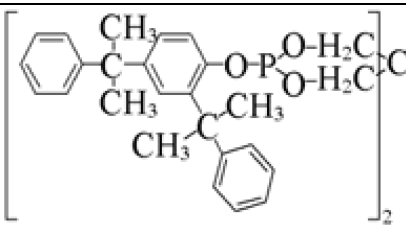
Сравнительная оценка с учетом сказанного выше стабилизационных ха-

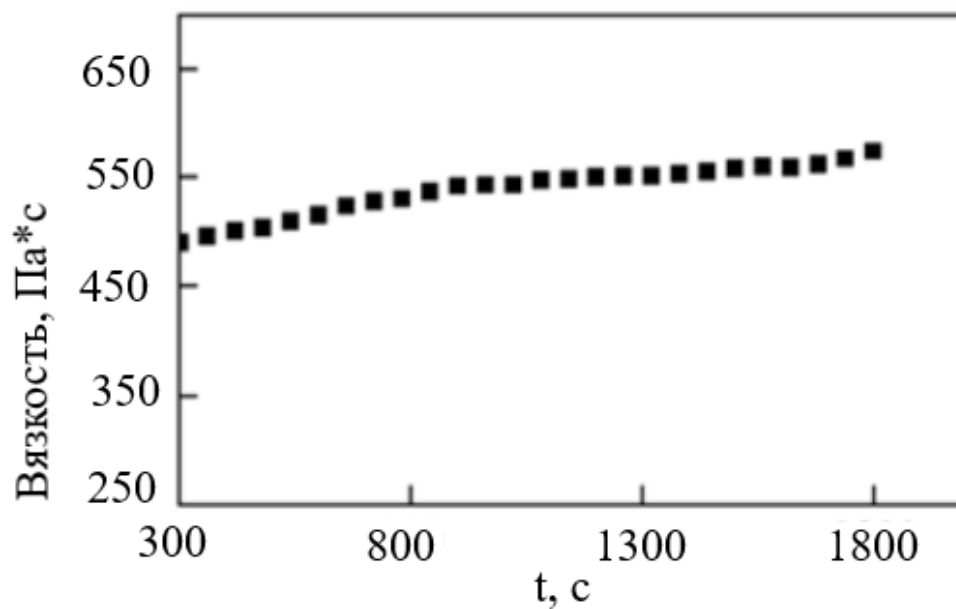
рактик фенольного и фосфорного антиоксидантов в отношении полиэфирэфиркетона выполнена в работе [89] для улучшения стабильности ПЭЭК были использованы два типа антиоксидантов (первичный антиоксидант и вторичный антиоксидант). Влияние антиоксидантов на свойства ПЭЭК и механизм его стабилизации было исследовано с помощью современных физико-химических методов и приборов, таких как измерение вязкости расплава, электронный парамагнитный резонанс, термогравиметрический анализ. В качестве стабилизаторов для повышения стабильности ПЭЭК в процессе плавления были исследованы фенольный и фосфорный антиоксиданты.

Было изучено влияние указанных антиоксидантов на ПЭЭК, охарактеризованы реологические свойства, термическая стабильность и механические свойства ПЭЭК с антиоксидантами и без антиоксидантов. Кроме того, для обсуждения влияния свободных радикалов на структуру и свойства ПЭЭК и композитов эффективность антиоксидантов оценена методом ЭПР.

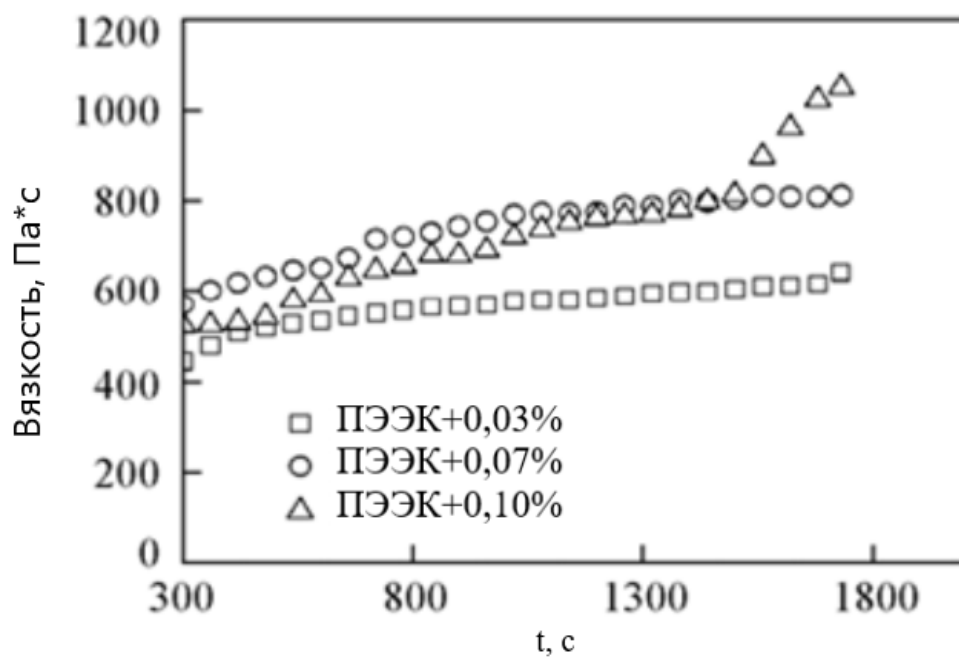
Вязкость была изучена для отслеживания разложения ПЭЭК. Изменение вязкости полимера в процессе переработки обычно вызывается различными реакциями [43, 90]. Для ПЭЭК считается, что менее термически стабильны эфирные звенья [91]. Как было указано выше, во время процесса плавления в ПЭЭК могут протекать конкурирующие механизмы, которые представляют собой реакцию сшивания между двумя соседними цепями ПЭЭК и разрыв цепи.

Таблица 4 – Химический состав и молекулярная масса используемых антиоксидантов [89]

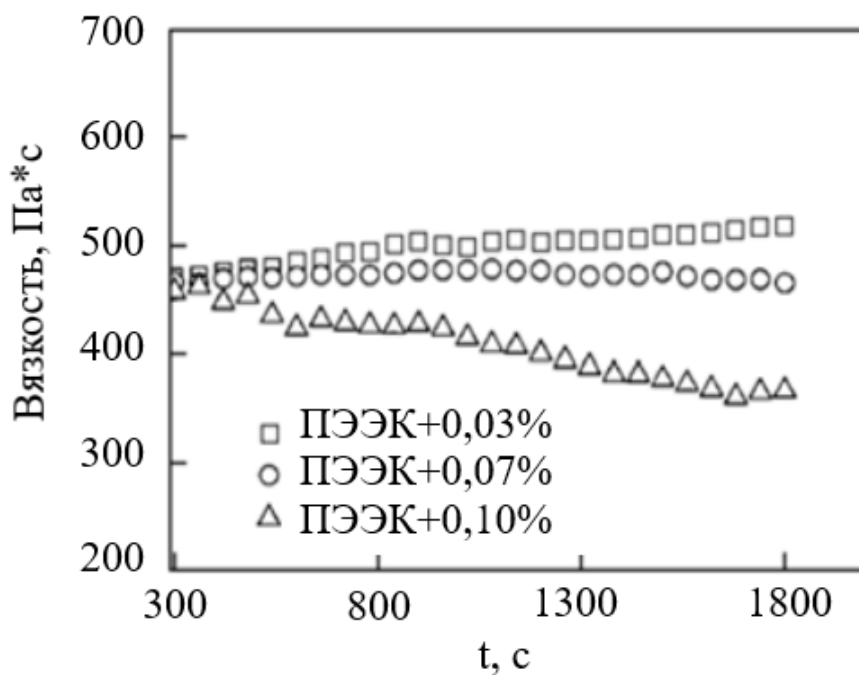
Антиоксидант	Химический состав	Молекулярная масса $M_n$
Фенольный		699
Фосфорный		852



a



б



в

Рисунок 10 – Зависимость вязкости от времени экспозиции при плавлении ПЭЭК (а) и ПЭЭК, содержащего фенольный (б) и фосфорный (в) антиоксидант [89]

Большее увеличение вязкости ПЭЭК, содержащего фенольный антиоксидант, по сравнению с изменением вязкости исходного ПЭЭК, связано с по-

явлением большего количества реакций сшивания при обработке в расплаве [92, 93]. Это позволило предположить, что фенольный антиоксидант генерирует при высокой температуре некоторые свободные радикалы, которые действуют как агент или инициатор реакции сшивания ПЭЭК. Общий вывод – фенольный антиоксидант не может улучшить стабильность ПЭЭК при плавлении, но приводит к более высокому уровню вязкости.

Что касается фосфорного антиоксиданта, измеренные вязкости ПЭЭК с его различными концентрациями были почти одинаковыми в начале обработки, тогда как эти кривые вязкости претерпели различные изменения с увеличением времени плавления. Начальная вязкость ПЭЭК, содержащего 0,03 масс. % фосфорного антиоксиданта, составляла 470 Па·с, а затем повышалась до 517 Па·с через 1800 с. ПЭЭК, содержащий 0,07% масс. % фосфорного антиоксиданта, продемонстрировал высокую стабильность - вязкость не увеличивалась и не уменьшалась в течение всего эксперимента, а именно, начальная вязкость составляла около 470 Па·с и сохранялась в течение 1800 с. Температура начала деструкции ( $T_{н.д.}$ ) фосфорного антиоксиданта составляла 325 °С [94], поэтому вязкость ПЭЭК, содержащего 0,10% масс. % фосфорного антиоксиданта, постепенно уменьшалась с увеличением времени плавления, что может быть вызвано деградацией антиоксиданта. Приведенные выше результаты показывают, что 0,07% масс. % фосфорного антиоксиданта обеспечили значительное улучшение стабильности при высокотемпературном плавлении ПЭЭК. Возможный механизм, по мнению авторов [89] состоял в том, что фосфорный антиоксидант сдерживал реакции сшивания ПЭЭК во время процесса плавления.

Таким образом, влияние фосфорного антиоксиданта на стабильность вязкости ПЭЭК отличается от влияния фенольного. Вязкость ПЭЭК, содержащего фенольный антиоксидант, показала большее увеличение во время

эксперимента по сравнению с вязкостью исходного ПЭЭК, что указывает на то, что фенольный антиоксидант не подходит в качестве стабилизатора плавления ПЭЭК. Фосфорный антиоксидант, добавленный в ПЭЭК при подходящем уровне концентрации (0,07 масс. %), поддерживал вязкость ПЭЭК в стабильном состоянии в течение всего эксперимента. Следовательно, он является перспективным стабилизатором плавления ПЭЭК.

Температура начала деструкции определялась как температура потери 5% массы и была выбрана в качестве показателя термического разложения. Значения  $T_{н.д}$  ПЭЭК без и с антиоксидантом приведены на рис. 2. В атмосфере воздуха чистый ПЭЭК начал медленно разлагаться при температуре около 550 °С, а  $T_{н.д}$  была 572 °С.  $T_{н.д}$  фенольного антиоксиданта составляла 324 °С [34].  $T_{н.д}$  у образцов ПЭЭК, содержащих фенольный антиоксидант в количестве 0,10 масс. % и 0,07 масс. %, были, соответственно, 564 и 569 °С, т.е. ниже, чем у исходного чистого ПЭЭК. Таким образом, стабильность к термоокислительной деструкции ПЭЭК, содержащего фенольный антиоксидант, хуже, чем у исходного ПЭЭК. Образцы ПЭЭК, содержащие 0,03 масс. % и 0,07 масс. % фосфорного антиоксиданта, показали лучшую стабильность к термоокислительной деструкции по сравнению с первичным ПЭЭК и ПЭЭК, содержащим фенольный антиоксидант, поскольку их  $T_{н.д}$  были выше, чем у чистого ПЭЭК и ПЭЭК, содержащего фенольный антиоксидант. Однако  $T_{н.д}$  ПЭЭК, содержащего 0,10 масс. % фосфорного антиоксиданта, снизилась до 569 °С, что может быть связано с разложением избыточного количества стабилизатора.

По результатам анализа ЭПР спектров авторы сделали вывод, что феноксирадикалы, которые могут вызвать реакцию сшивки в ПЭЭК, были нейтрализованы фосфорным антиоксидантом, но активированы фенольным. Увеличение содержания феноксирадикалов – результат отрыва водорода от



гидроксила фенольного антиоксиданта и образования макромолекулярных феноксирадикалов за счет фенольного антиоксиданта. Фосфорный, напротив, способствует рекомбинации феноксирадикалов, поэтому их активность в ПЭЭК существенно снижается, что предотвращает сшивание между полимерными цепями. По этой причине ПЭЭК, содержащий 0,07 масс. % фосфорного антиоксиданта, обладал лучшей стабильностью в расплаве и термоустойчивостью по сравнению с первичным ПЭЭК и ПЭЭК, содержащим 0,07 масс. % фенольного.

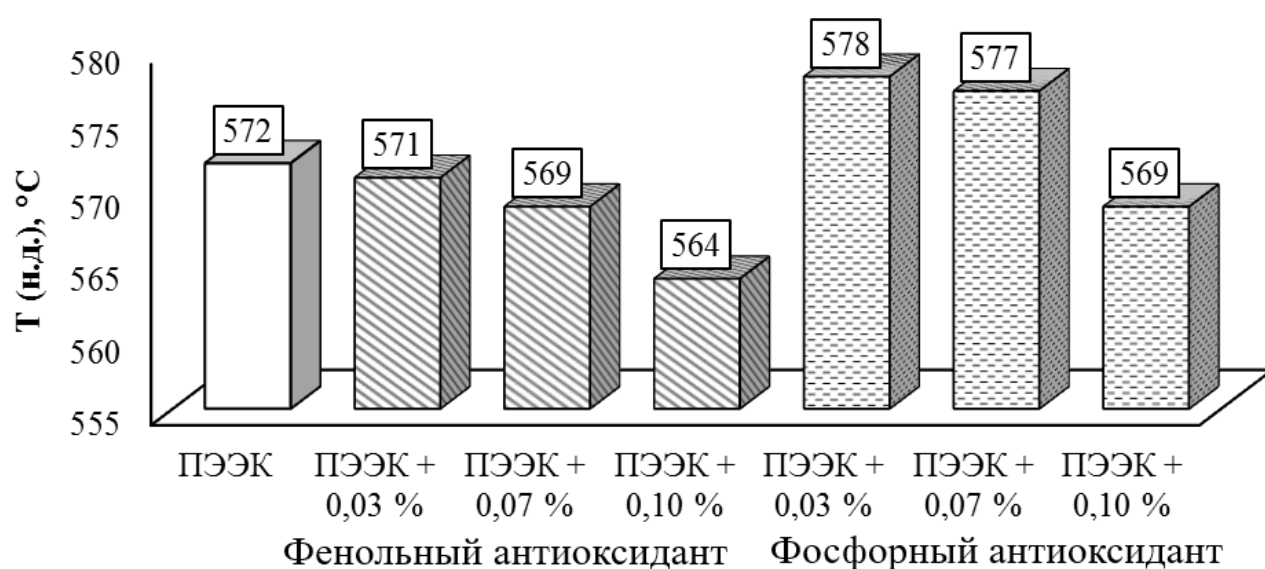


Рисунок 11 – Данные ТГА образцов ПЭЭК содержащих фенольный и фосфорный антиоксиданты [89]

Данные о механических свойствах ПЭЭК без и с антиоксидантами приведены в таблице 5.

За исключением ПЭЭК, содержащего 0,03 масс. % фосфорного антиоксиданта, прочность на растяжение, прочность на изгиб и модуль упругости всех образцов ПЭЭК, содержащих антиоксиданты, были выше, чем у исход-

ного ПЭЭК, тогда как с увеличением содержания антиоксидантов несколько уменьшалось удлинение при разрыве.

Таблица 5 – Механические свойства образцов ПЭЭК с фенольным и фосфорным антиоксидантами [89]

Образец	ПЭЭК	Содержание фенольного антиоксиданта, %			Содержание фосфорного антиоксиданта, %		
		0,03	0,07	0,10	0,03	0,07	0,10
		Свойства					
Напряжение разрушения при растяжении, МПа	103	108	110	108	102	112	107
Относительное удлинение при разрыве, %	47	33	31	30	52	32	33
Прочность при изгибе, МПа	172	181	185	177	170	182	38
Модуль упругости при изгибе, МПа	3616	3637	3817	3660	3603	4059	3841

Следовательно, фосфорный антиоксидант больше подходит в качестве стабилизатора для ПЭЭК по сравнению с фенольным, что подтверждается характеристиками реологических свойств, результатами термического анализа и изучения механических свойств. Кроме того, по стабильности наилучшей является концентрация фосфорного антиоксиданта, равная 0,07 масс. %. Результаты ЭПР-анализа так же указывают на то, что различия двух типов антиоксидантов в показателях стабилизации вызваны их различным воздействием на феноксирадикалы в ПЭЭК. Фосфорный антиоксидант является более перспективным стабилизатором для ПЭЭК; так как он может эффективно

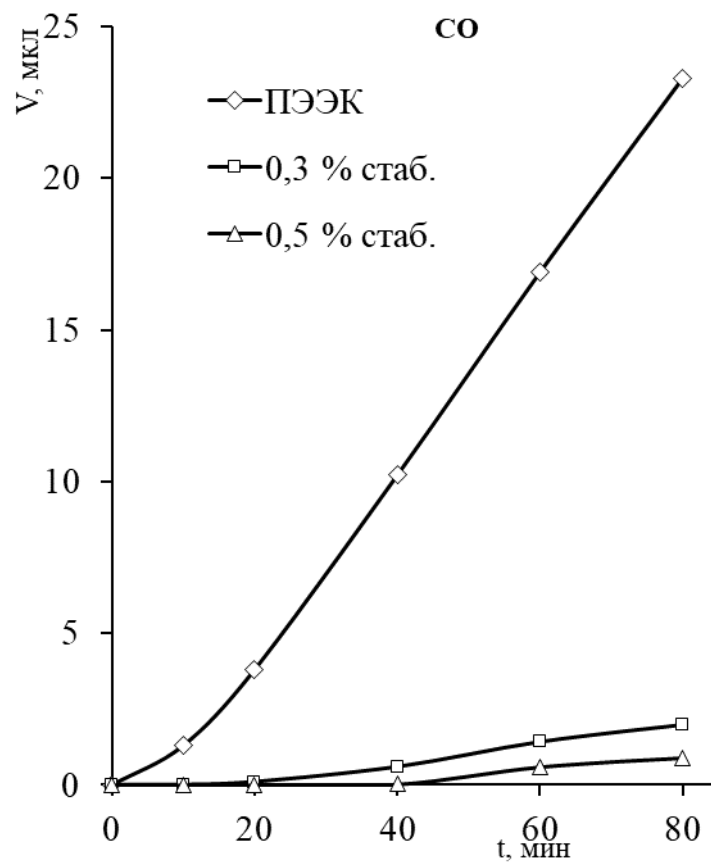
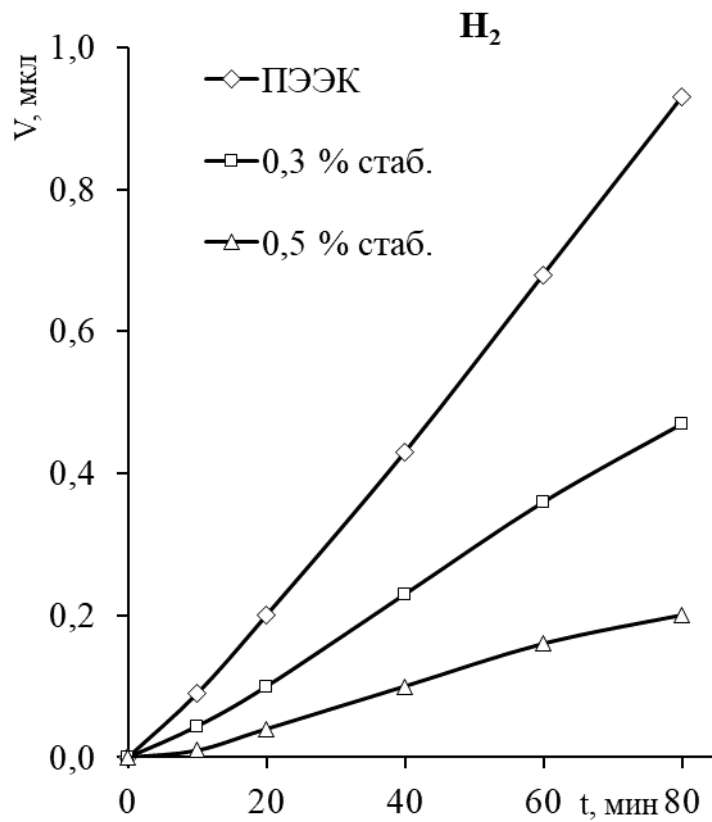
ограничить тепловое сшивание ПЭЭК во время обработки в расплаве и придать ПЭЭК лучшую обрабатываемость.

Из анализа приведенных примеров очевидной представляется необходимость исследования эффективности и механизма влияния фосфорсодержащих стабилизаторов различной структуры на комплекс структурных, технологических и деформационно-прочностных характеристик ПЭЭК.

Авторами [95, 96] предложен экспресс-метод для ускоренного испытания стабилизаторов. Была предпринята попытка оценить влияние стабилизатора на полиэфирэфиркетон методом газовой хроматографии с использованием новой высокотемпературной ячейки. Предлагаемый метод тестирования позволил быстро оценить зависимость эффективности стабилизации от содержания добавки.

Исследованы ПЭЭК и ПЭЭК с содержанием 0,3 % и 0,5 % стабилизатора Hostanox P-EPQ. Были построены кинетические кривые как выделения основных газообразных продуктов термоокисления, так и поглощения кислорода при температуре 400 °С.

Оказалось, (рис. 12) что при термоокислении ПЭЭК количество выделяющихся газообразных продуктов зависит от содержания стабилизатора. Причем образцу с большим содержанием стабилизатора соответствует максимальное снижение выхода водорода и СО – соответственно в 5 раз и практически на порядок.



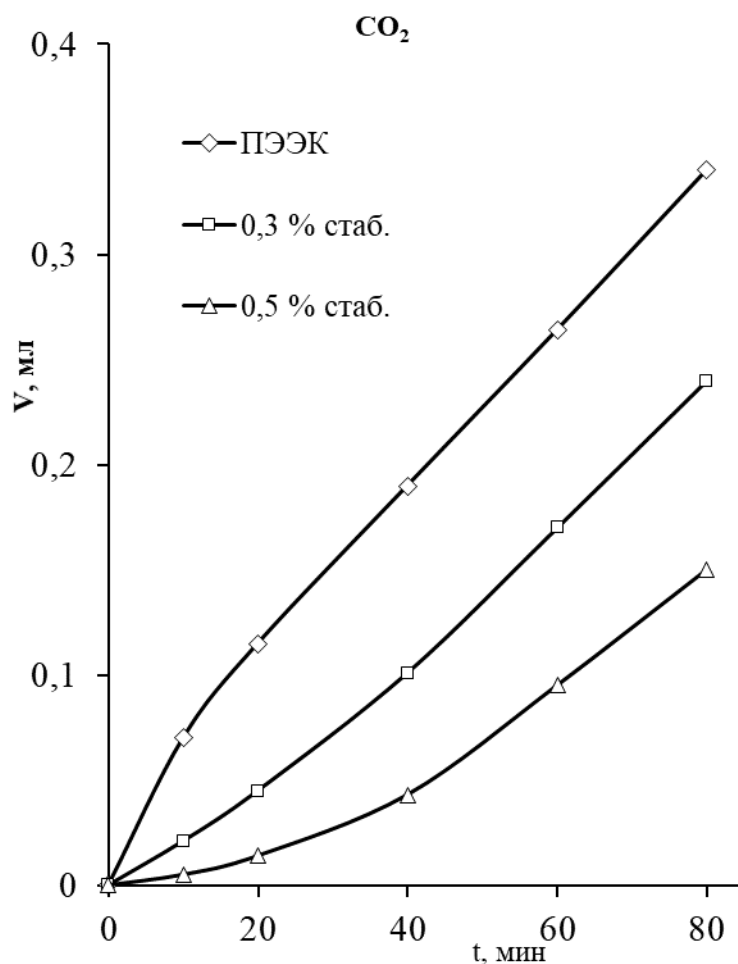


Рисунок 12 – Кинетические кривые выделения  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  образцов ПЭЭК при  $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$

Предложенную методику можно использовать в качестве довольно точного метода для тестирования стабилизаторов полимерных материалов. Эффективность стабилизаторов и их оптимальную концентрацию можно количественно характеризовать по выделению летучих продуктов деструкции, которые легко определить сравнением их кинетических данных.

## Выводы к литературному обзору

Анализ литературы, выполненный в настоящем разделе, можно резюмировать следующим образом.

Полиэфирэфиркетон благодаря удачному сочетанию комплекса структурных, технологических и эксплуатационных свойств является широко востребованным в современных отраслях производства суперконструкционным полимером.

Однако, с учетом наблюдающегося в настоящее время роста требований к полимерам и изделиям на их основе, в том числе для применения в новых высокотехнологичных отраслях, сохранение конкурентоспособности ПЭЭК требует повышения высокой его устойчивости к термо- и термоокислительной деструкции.

Имеющиеся, к настоящему времени результаты исследования термостойкости ПЭЭК сводятся к двум основным направлениям:

- 1) анализ поведения ПЭЭК в условиях, жесткого термо- и термоокислительного воздействия. При этом информативным является использование термогравиметрического и дифференциального термогравиметрического анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, изучение термостабильности расплава, деформационно-прочностных и других характеристик, непосредственно определяющих работоспособность полимера;
- 2) варьирование молекулярно-массовых характеристик, создание композиционных материалов (например, наполненных угле- и стекловолокном) на основе ПЭЭК с целью повышения как непосредственно эксплуатационных характеристик, так и термостойкости;
- 3) введение в полимерную матрицу специальных добавок – стабилизаторов, призванных обеспечить термостойкость полимерной матрицы и улучшение деформационно-прочностных свойств.

В рассмотренных литературных источниках, исследования в направлениях изучения термостойкости ПЭЭК связаны в основном со стадией повышенной нагрузки на полимер, когда температура достигает пределов выше

соответствующих 10 % потери массы на диаграмме ТГА. Другая часть работ посвящена исследованию влияния стабилизаторов на спектр структурных и деформационно-прочностных характеристик при комнатной температуре. Сравнение в ряде работ эффективности стабилизаторов позволило выделить по воздействию на спектр свойств полимера в лучшую сторону фосфорсодержащие стабилизаторы различной структуры.

В то же время термостойкость ПЭЭК в условиях переработки и температурах начала разложения недостаточно изучена, мало внимания уделяется вопросам термостабилизации ПЭЭК.

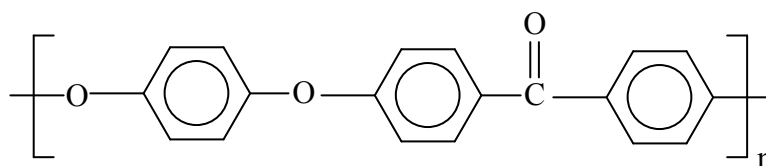
В связи с этим, поиск эффективного стабилизатора, по нашему мнению, необходимо вести с учетом того, что полимер подвергается термоокислительному воздействию уже во время экструзионной переработки при температурах ~380-400 °С, и найти вариант максимального ослабления разрушительного воздействия температуры и атмосферы на структуру полимера на ранней стадии переработки полимера в расплаве. Перспективными для изучения в этом направлении представляются фосфорсодержащие термостабилизаторы различного строения и термостойкости.

## ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Объекты исследования

#### 2.1.1 Полиэфирэфиркетон

В качестве объекта исследования использован полиэфирэфиркетон на основе 1,4-дигидроксибензола (ГХ) и 4,4'-дифторбензофенона (ДФБФ), полученный в лаборатории синтеза полимеров Центра прогрессивных материалов и аддитивных технологий Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова.



Температура стеклования – 147 °С; температура плавления – 342,4 °С;  $T_{10\%}$  – 567,7 °С, приведенная вязкость – 0,55 дл/г (25 °С, 0,5% раствор в концентрированной серной кислоте).

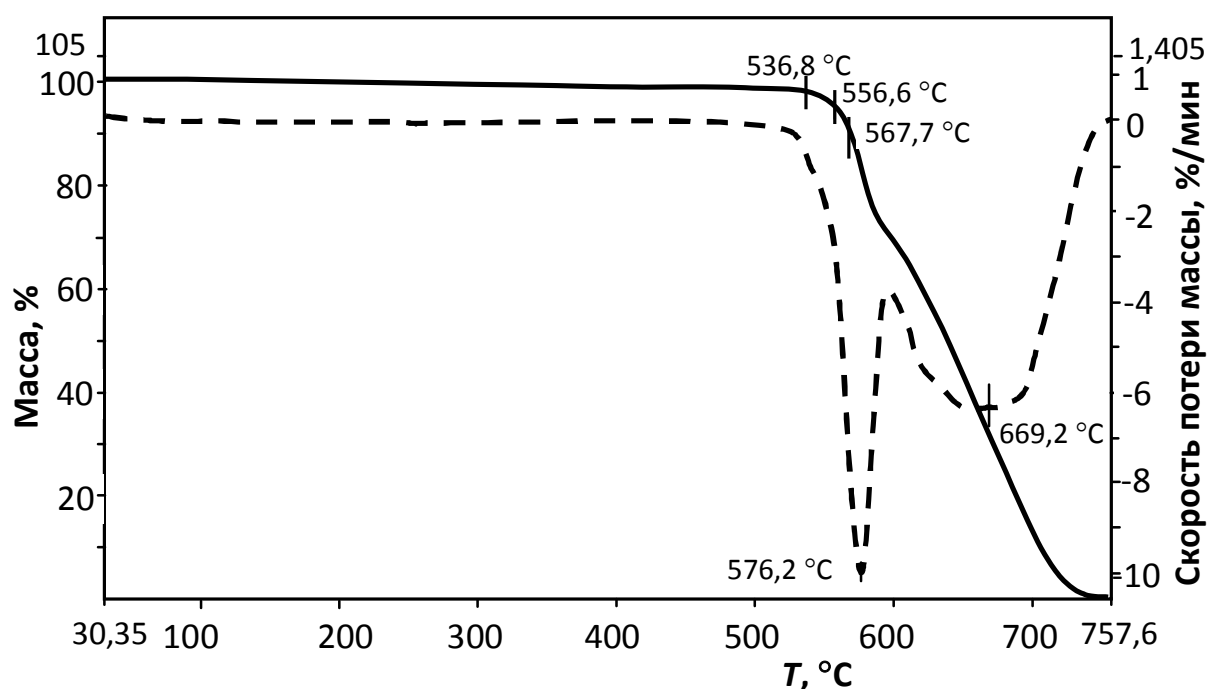


Рисунок 13 – Термогравиметрическая и дифференциальная термогравиметрические кривые на воздухе ПЭЭК



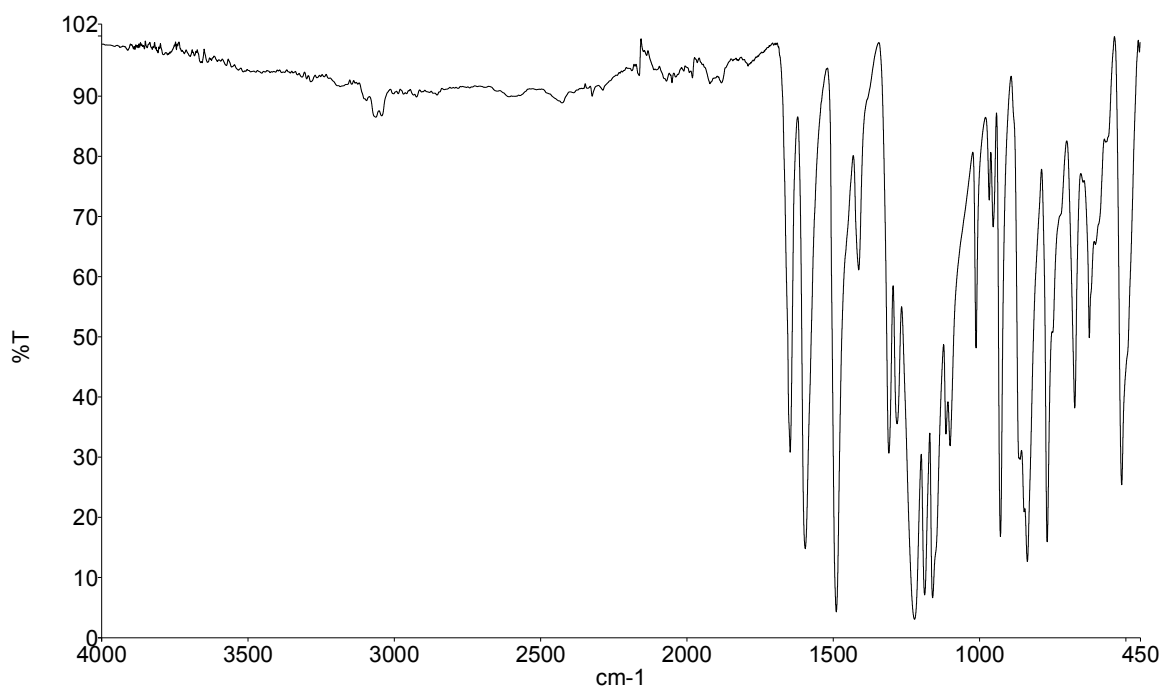


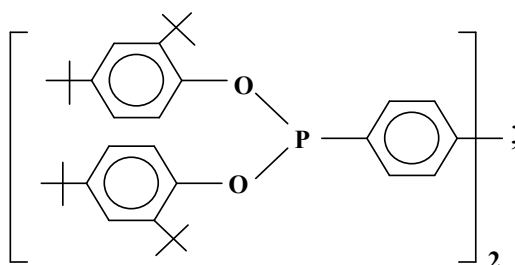
Рисунок 14 – ИК-спектр ПЭЭЖ

Структура объекта исследований и основные характеристики подтверждены ИК-спектроскопией, ТГА- и ДСК-анализом.

### 2.1.2 Стабилизаторы

В качестве стабилизаторов использовали 3 фосфорсодержащих вещества:

1. тетракис(2,4-ди-трет-бутилфенил)-4,4'-бифенилдифосфонит (Hostanox «Р-ЕРQ»)



молекулярная масса – 1035 г/моль;

термостойкость,  $T_{10\%}$  – 242 °С;

растворимость при 20 °С (в г/100 г):

вода: <0,01;

толуол: > 50;

этилацетат: > 50;

этанол: 10;

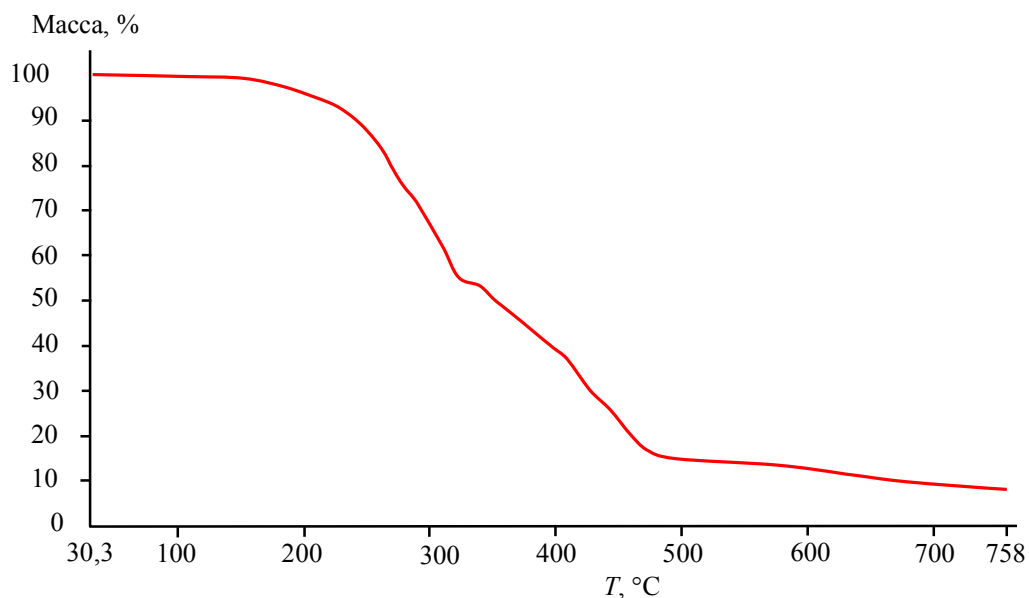
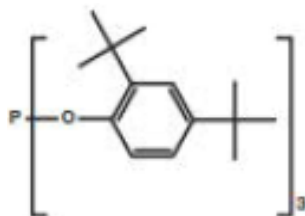


Рисунок 15 – Термогравиметрическая кривая стабилизатора Hostanox «P-EPQ»

2. трис (2,4-ди-трет-бутилфенил)фосфита (торговая марка Ethaphos 368,)



молекулярная масса – 646,9 г/моль;

термостойкость,  $T_{10\%}$  – 267 °С;

растворимость при 20 °С (в г/100 г):

ацетон – 1;

метиленхлорид – 36;

этанол – 0,1;

метанол – <0,01;

вода – <0,01;

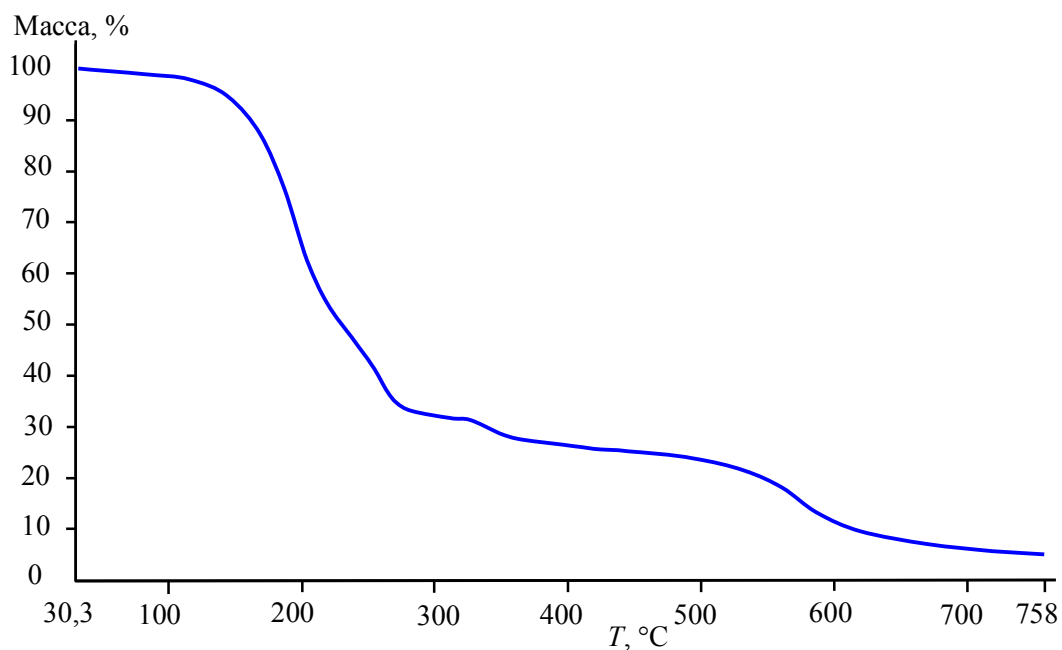
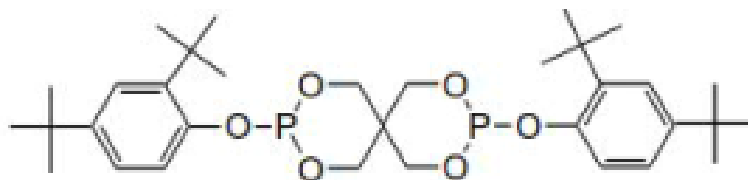


Рисунок 16 – Термогравиметрическая кривая стабилизатора Ethaphos 368

3. бис (2,4-ди-трет-бутилфенил) пентаэритритол дифосфита (торговая марка – Chinox 626)



молекулярная масса – 604 г / моль;

термостойкость, °C:  $T_{2\%}$  – 116;  $T_{5\%}$  – 143;  $T_{10\%}$  – 162;

растворимость при 20 °C (в г/100 г): ацетон – 8,5; метанол – 1,9; вода – 0; толуол – 35,7;

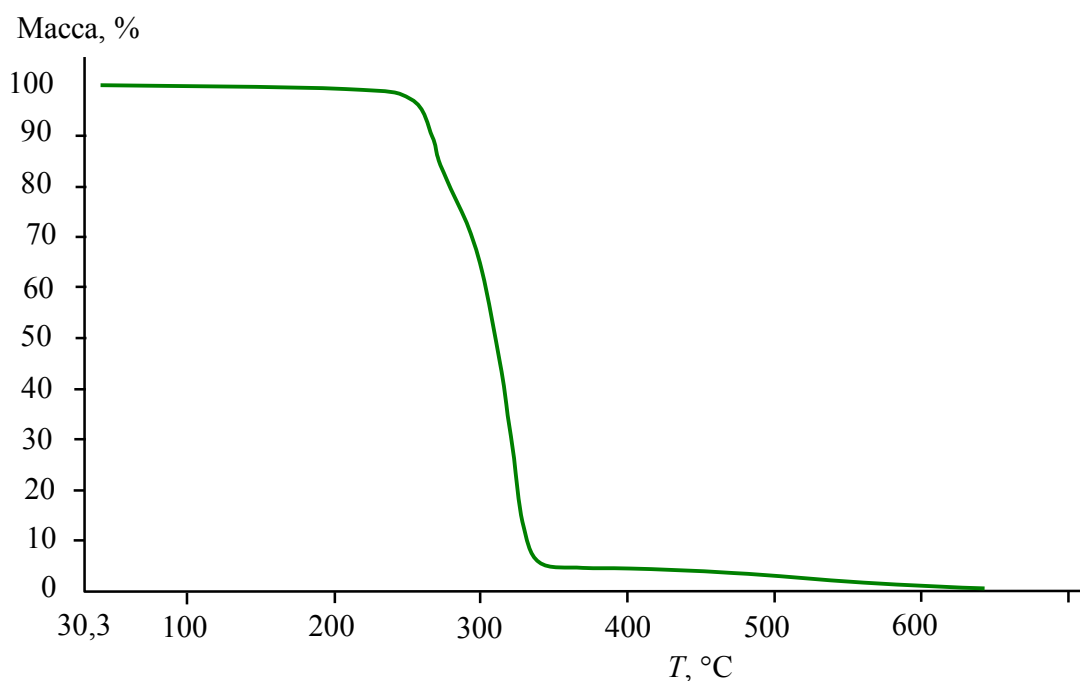


Рисунок 17 – Термогравиметрическая кривая стабилизатора Chinox 626

### 2.1.3 Получение образцов для испытаний

Перед гранулированием порошок ПЭЭК сушили в вакуумно-сушильном шкафу при 150 °С в течение 12 ч.

Гранулы исходного и стабилизированного ПЭЭК получали экструдированием в расплаве порошков полимера и стабилизатора, на лабораторном двухшнековом экструдере марки «Twin Tech Screw 10 mm» (Великобритания) предварительно смешанных 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.

Для физико-механических испытаний образцы ПЭЭК получены методом литья под давлением с использованием термопластавтомата SZS-20 (Китай) при следующих условиях: температура материального цилиндра – 390 °С, температура формы – 150 °С, давление запирающего – 8 бар. Перед испытанием отлитые образцы конденсировались по ГОСТ 12423-66 не менее

16 ч при  $23 \pm 2$  °С и относительной влажности  $50 \pm 5\%$ .

## 2.2 Методы исследования

### 2.2.1 Исследование структуры

Для исследования структуры полимеров *методом ИК-спектроскопии* в частотном диапазоне от 4000 до  $450 \text{ см}^{-1}$  использован ИК-спектрометр «Spectrum Two» фирмы Perkin Elmer.



Рисунок 18 – ИК-спектрометр «SPECTRUM TWO» фирмы Perkin Elmer

### 2.2.2 Исследование термических свойств

*Термогравиметрический анализ* на воздухе и в атмосфере азота выполнен согласно ГОСТ 29127-91 на приборе ТГА 4000 фирмы «Perkin Elmer». Скорость подъема температуры –  $5 \text{ °C/мин}$ , температурный диапазон – от 30 до  $750 \text{ °C}$ .

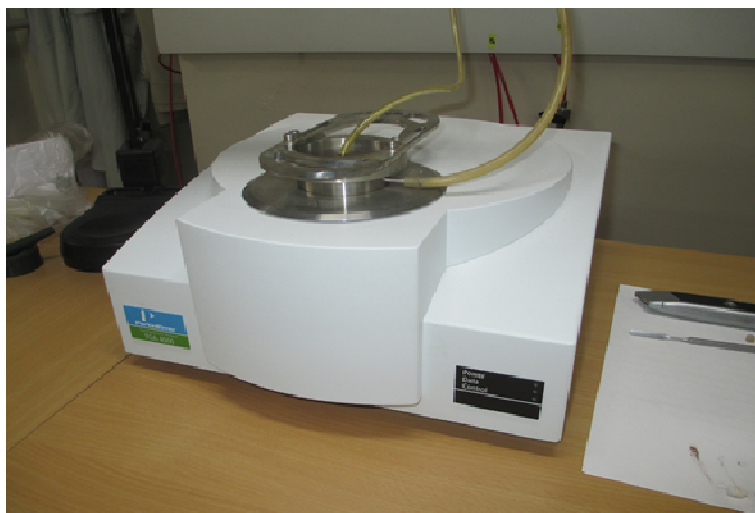


Рисунок 19 – «Perkin Elmer TGA 4000»

Анализ образцов методом дифференциальной сканирующей калориметрии проводился согласно ГОСТ Р 55135-2012 на приборе ДСК 4000 фирмы Perkin Elmer в воздушной среде в диапазоне от 25 до 370 °С. Скорость сканирования составляла 5 °С/мин. За результат анализа принимали значения, полученные при втором нагревании образца в соответствии с ГОСТ 56724-2015, Р 55134 «Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Часть 3. Определение температуры и энтальпии плавления и кристаллизации».

*Газохроматографический анализ* проводили на хроматографе «ЦВЕТ-800». Для проведения газохроматографических исследований образцов была использована специально разработанная пиролитическая приставка [96, 97] (рисунок 20). Нагрев образцов осуществлялся при закрытом гидрозатворе со скоростью 50 °С/мин.

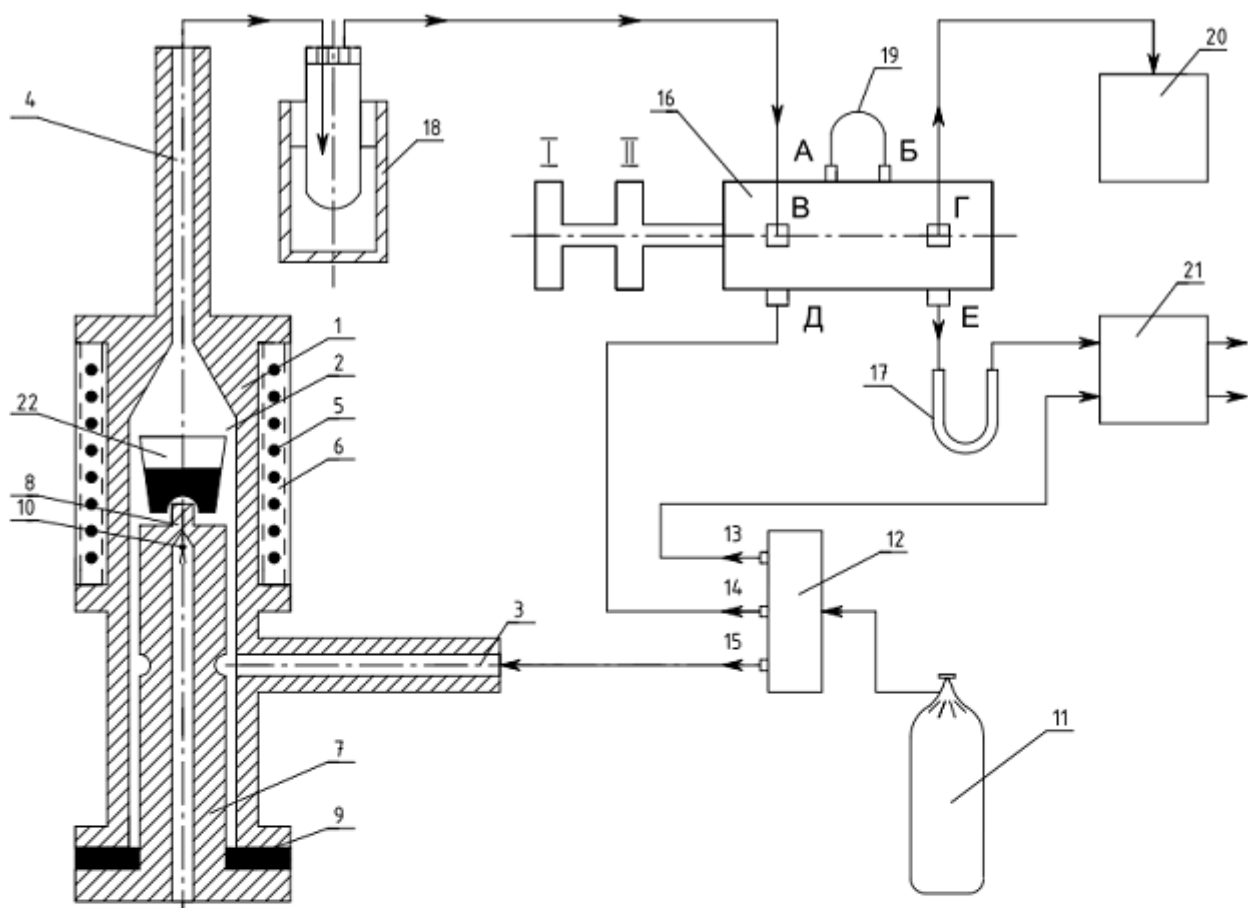


Рисунок 20 – Схема специальной приставки для газового хроматографа [97]:

1 – пиролитическая ячейка; 2 – рабочая камера; 3, 4 – входной и выходной каналы для подачи газов; 5 – нагревательный элемент; 6 – теплоизоляционный слой; 7 – пробка-заглушка с держателем тигля; 8, 9 – герметизирующая прокладка; 10 – контролирующая термопара; 11 – баллон с газом; 12 – блок подготовки газов; 13, 14 – газовые линии хроматографа; 15 – третья газовая линия (подает газ в камеру ячейки); 16 – шестипортовый кран-дозатор; 17 – разделительная колонка; 18 – холодильная камера; 19 – дозирующая петля; 20 – гидрозатвор; 21 – аналитический блок хроматографа; 22 – тигель с навеской исследуемого образца.

Были исследованы газообразные продукты пиролиза – водород, угарный и углекислый газ, метан, выделяющиеся при термической и термоокислительной деструкции образцов полимеров. Анализ проводили при следующих режимах:

- объемный расход газа-носителя (аргона) – 30 мл/мин;
- температура детектора – 160 °С;
- температура испарителя – 100 °С;
- температура термостата колонок – 100 °С;
- ток детектора – 80 мА.

### **2.2.3 Механические испытания образцов полиэфирэфиркетона**

Для испытаний на *ударную вязкость по Изоду* использованы стандартизированные полимерные бруски размерами 4×10×80 мм, изготовленные литьем под давлением. Испытания проведены с использованием прибора – маятникового копра Gotech Testing Machine CT-7045-MD (Тайвань) согласно ГОСТ 19109-84. Энергия маятника 11 Дж.

*Модуль упругости при изгибе* определяли с использованием универсальной испытательной машины Gotech Testing Machine GT-TCS 2000 (Тайвань), согласно ГОСТ 4648-71. Стандартизированные образцы для определения модуля упругости при изгибе в виде брусков, имеющих размеры 4×10×80 мм, изготовлены методом литья под давлением.

Для определения *предела текучести, предела прочности и относительного удлинения* использованы стандартизированные образцы согласно ГОСТ 11262-80 в виде лопаток длиной 75 мм, шириной рабочей части 5 мм, толщиной 2 мм, полученные литьем под давлением с использованием универсальной испытательной машины Gotech Testing Machine GT-TCS 2000 (Тайвань).



## 2.2.4 Исследование реологических свойств и вязкости

Для измерения *показателя текучести расплава (ПТР)* использовали прибор ИИРТ-5. Измерения проводили следующим образом: порошок ПЭЭК загружали в экструзионную камеру ИИРТ-5, нагретую до 380 °С, и выдерживали в течение 5 минут до полного расплавления, после чего вводили поршень с нагрузкой в 5 кг. Расплав полимера выдавливался через капилляр ( $d = 2,095$  мм).

Последовательно отбирались отрезки экструдированного полимера, отсекаемые через каждые 10 секунд. Затем отрезки взвешивались каждый в отдельности с погрешностью не более 0,0001 г. Масса отрезка определялась как среднее арифметическое результата взвешивания всех отрезков.

ПТР определялся по соотношению:

$$ПТР = \frac{600 \cdot m}{t}, \text{ г/(10 мин)},$$

где  $m$  – средняя масса экструдированных отрезков, г;

$t$  – интервал времени между двумя последовательными отсечениями, с.

За окончательный результат испытаний принимали среднее арифметическое двух определений на трех отрезках материала, расхождение по массе между которыми не превышает 5 %.

*Значения приведенной вязкости* ПЭЭК определяли на вискозиметре Уббелюде с диаметром капилляра 0,34 мм в концентрированной серной кислоте ( $\rho = 1,83$  г/мл) при 25 °С для 0,5 % раствора.  $\eta_{пр}$  [дл/г] рассчитывали по формуле:

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

где  $\tau_0$  – средний показатель времени истечения растворителя, сек;

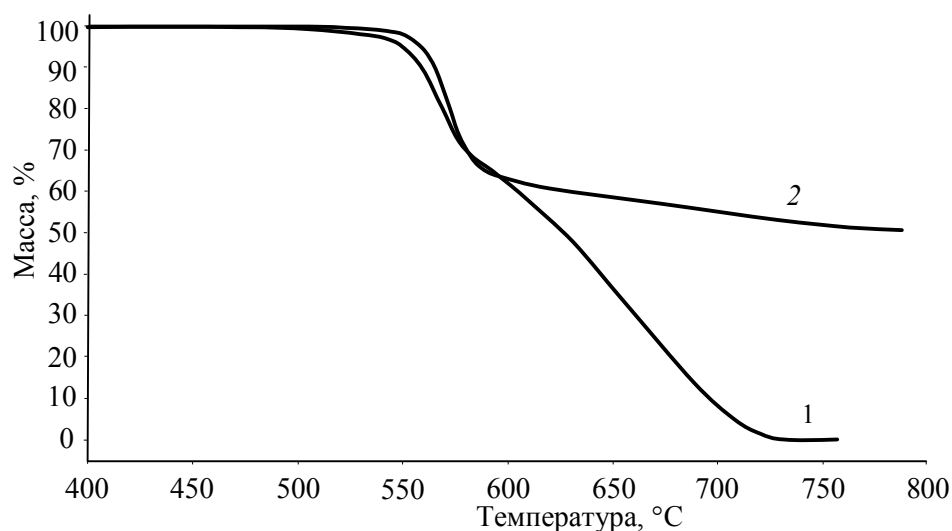
$\tau_1$  – средний показатель времени истечения раствора полимера, сек;

$c$  – концентрация раствора.

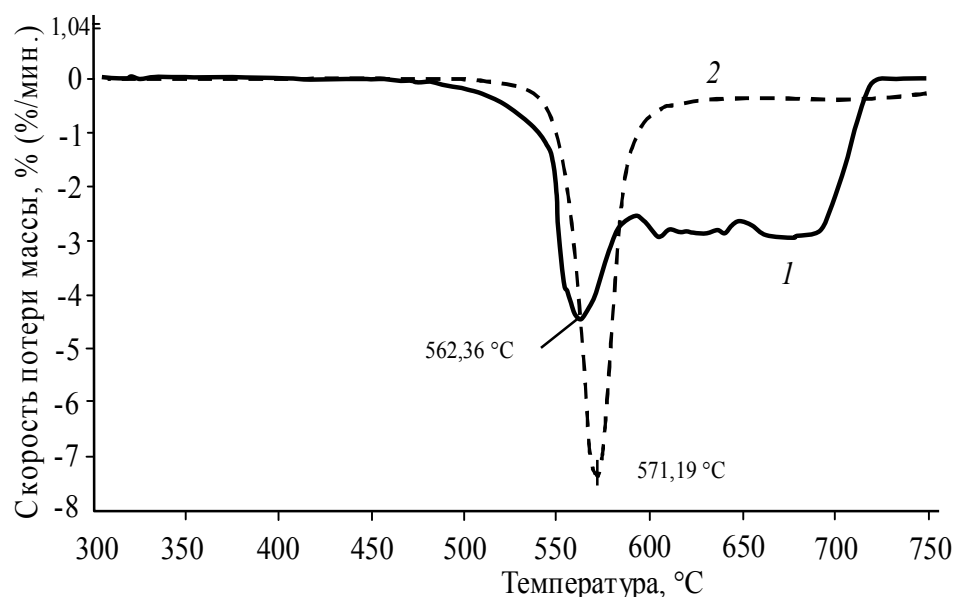
## ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### 3.1 Исследование закономерностей термической и термоокислительной деструкции полиэфирэфиркетона

По результатам ТГА (рис. 21) деструкция ПЭЭК инертной среде происходит в одну стадию с образованием коксового остатка 50 % (кривая 2), при этом 2 % и 5 % потери массы соответствуют температурам 549 и 560 °С соответственно.



а



б

Рисунок 21 – Диаграммы ТГ (а) и ДТГ (б) ПЭЭК на воздухе (1) и в азоте (2)

На воздухе (кривая 1) 2 % и 5 % потери массы соответствуют более

низким температурам – 530 и 550 °С, а ход кривой потери массы имеет две явно выраженные стадии. Первая стадия соответствует реакциям разрыва основной полимерной цепи, скорость потери массы указывает на радикально-цепной механизм разрушения. На второй стадии – выше 600 °С диффузионные процессы термоокисления (в том числе коксового остатка) начинают преобладать над простыми реакциями горения. Это приводит к наблюдаемому на диаграммах ДТГ существенному уменьшению скорости потери массы.

Изучение закономерностей образования основных газообразных продуктов при его пиролизе методом газовой хроматографии позволяет более подробно судить о характере процессов, протекающих при термодеструкции ПЭЭК.

Выполненные в настоящей работе газохроматографические исследования термической деструкции ПЭЭК показали, что уже при 300 °С заметно поглощение кислорода, хотя, как видно из данных ТГА (рис. 21а), ПЭЭК начинает терять массу при температурах выше 500 °С.

На рис. 22 представлены кинетические кривые поглощения кислорода, полученные при различных температурах термостатирования.

Видно, что характер поглощения кислорода не меняется вплоть до 375°С. Очевидно, это связано с процессами сшивания в ПЭЭК; при этих значениях температуры сшивание затрудняет окислительный процесс. При 400-425°С, наоборот термическая деструкция начинает превалировать над процессами сшивания, что повышает скорость поглощения кислорода.

Оксида и диоксида углерода – основные газообразные продукты, выделяющиеся в ходе термоокислительной деструкции полимеров. Также образуется некоторое количество водорода (рис. 23) и метан в следовых количествах.

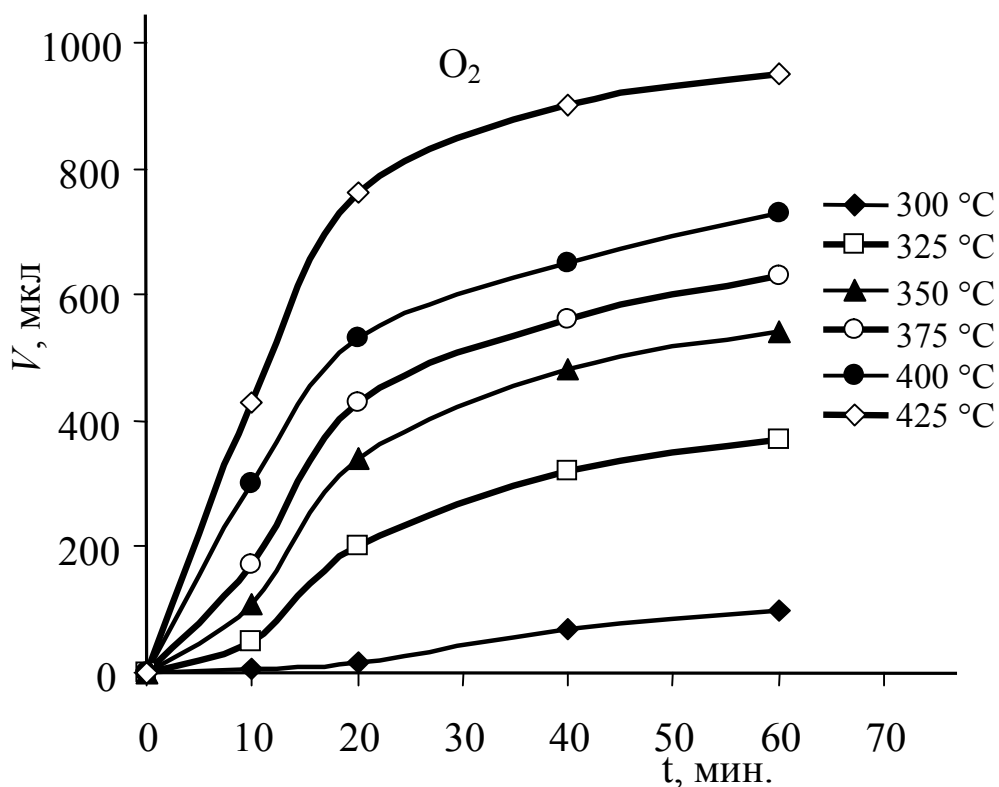


Рисунок 22 – Кинетические кривые поглощения кислорода ПЭЭЖ при  $T=300$ , 325, 350, 375, 400 и 425 °C

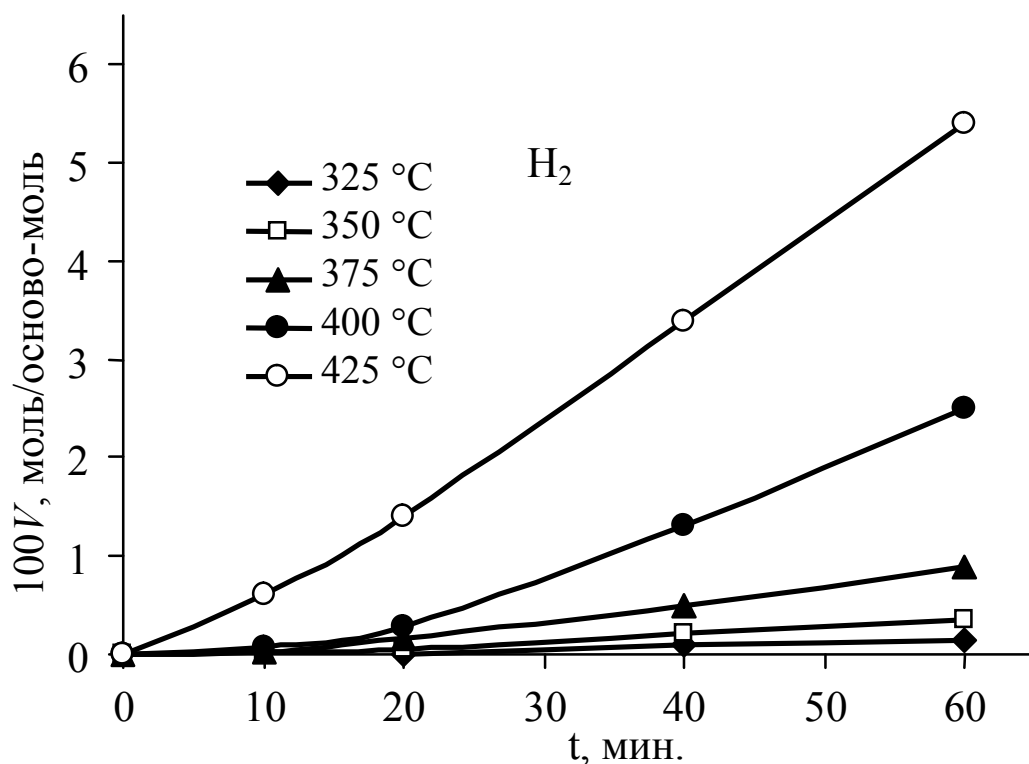
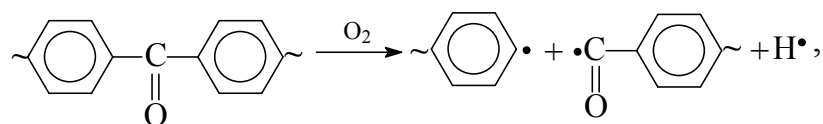


Рисунок 23 – Выделение водорода при термоокислительной деструкции ПЭЭЖ при  $T=325$ , 350, 375, 400 и 425 °C

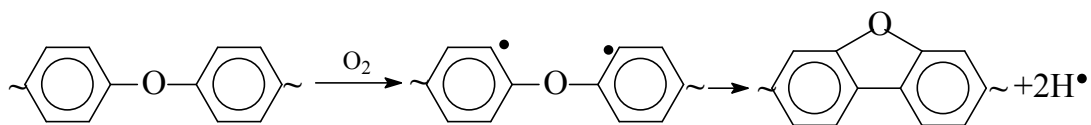
Водород при 325-375 °С образуется приблизительно в таких же количествах, как и при термической деструкции. Однако при 400-425 °С (термоокислительная деструкция) водорода выделяется в разы больше, чем при термопиролизе. Это можно объяснить тем, что этих условиях окисление ароматических ядер, сопровождающееся отрывом атома водорода, может стать источником образования большего количества водорода.

При взаимодействии кислорода с ароматическим ядром происходит отрыв атома водорода с образованием карбонильного радикала  $\text{Ar}-\overset{\cdot}{\text{C}}=\text{O}$ :

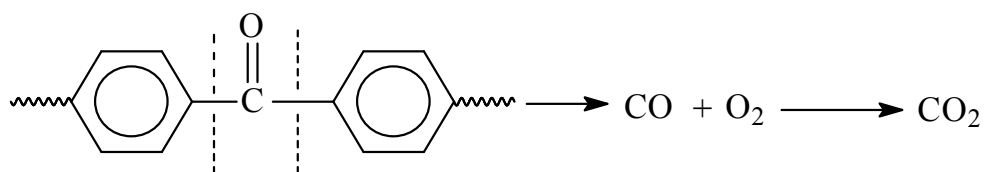


который может быть окислен на воздухе до карбоновой кислоты или превратиться в альдегид с отщеплением атомарного водорода [98].

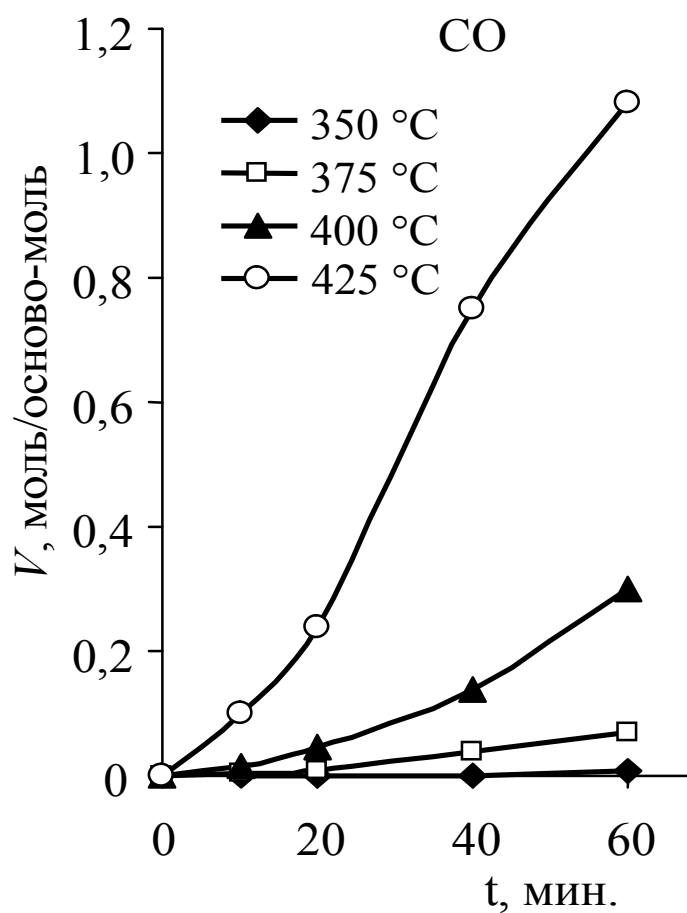
Следующая наиболее уязвимая связь в условиях термоокислительной деструкции – простая эфирная связь. В этом случае рекомбинация соседних радикалов, сопровождающаяся высвобождением атомарного водорода, приводит к образованию паркетных структур либо циклических соединений, таких, как дибензофуран:



Видно, что при термоокислении образуется значительно больше  $\text{CO}_2$ , чем  $\text{CO}$ , а выход  $\text{CO}$  можно наблюдать начиная с температуры 375°С (рис. 24). Мы рассчитали, исходя из структуры полимера и навески испытываемых образцов, что в сумме выход  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  не может быть выше 1 моль/осново-моль при полном разрушении кетонной группы. При температурах 350 и 375 °С суммарный выход  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  не превышает 0,5 моль/осново-моль, что свидетельствует о разрушении лишь кетонной группы с образованием  $\text{CO}$ , который в присутствии кислорода окисляется до  $\text{CO}_2$ :



Дальнейшее повышение температуры до 400, 425°C сопровождается увеличением суммарного количества оксидов углерода до 6 моль/основомоль (рис. 24). Дополнительный источник образования этих продуктов – окисление атомов углерода, входящих в состав бензольного кольца, до CO или CO<sub>2</sub>.



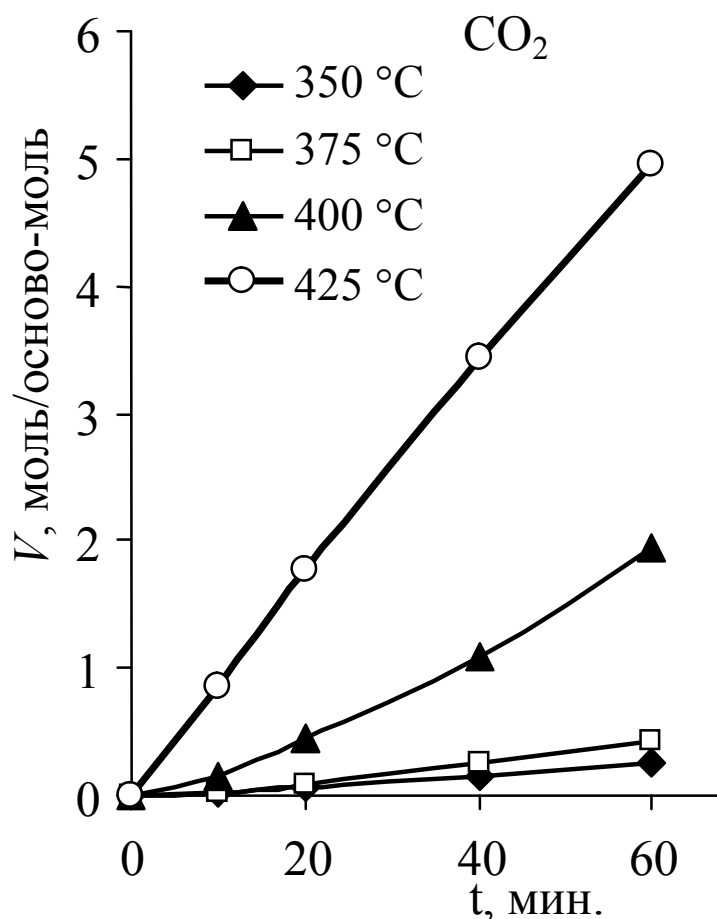


Рисунок 24 – Кинетические кривые выделения CO и CO<sub>2</sub> при термоокислительной деструкции ПЭЭК при различных температурах

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

Исследования образцов ПЭЭК, выдержанных в течение 30 мин при температуре 400 °C в инертной среде и на воздухе, показали заметные изменения в их ИК-спектрах (рис. 25).

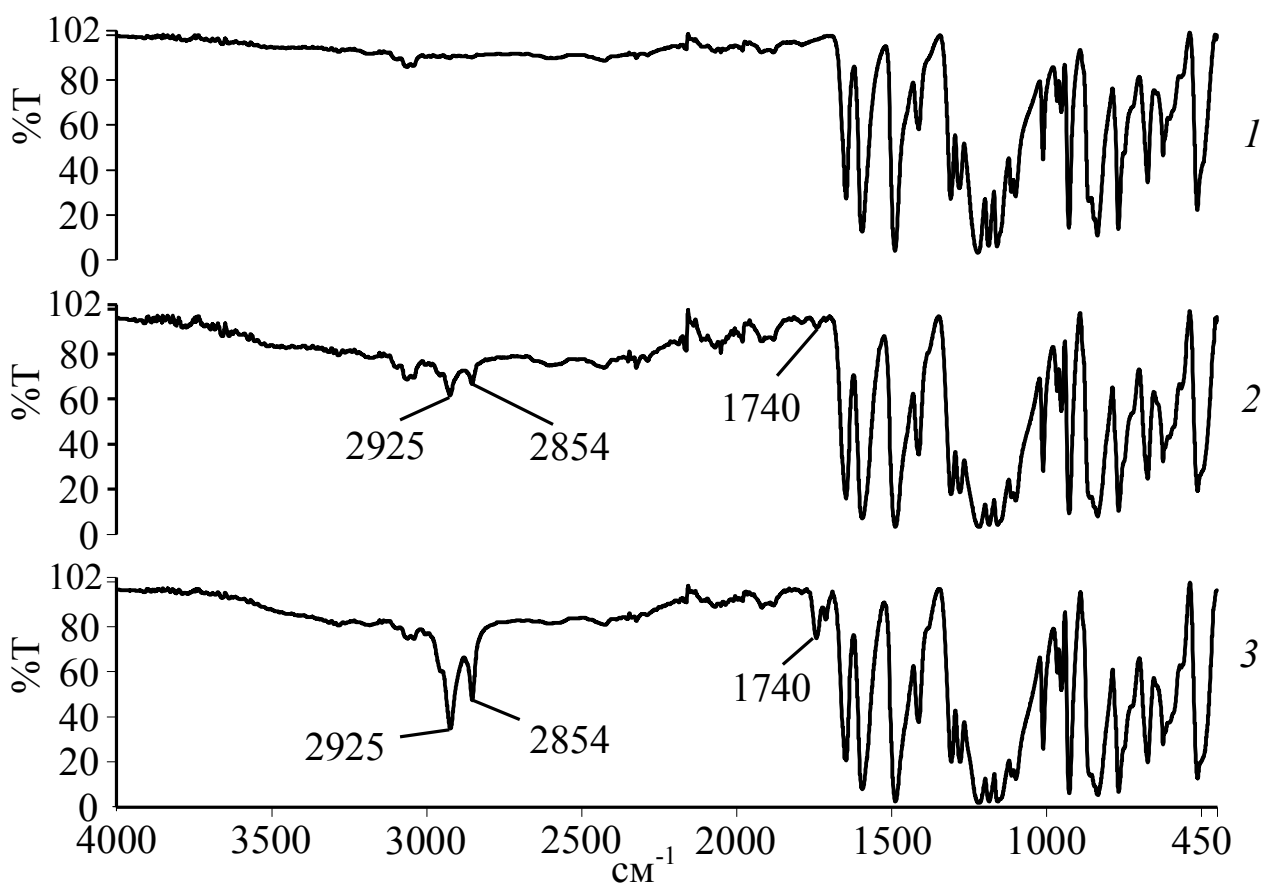


Рисунок 25 – ИК-спектры ПЭЭК: – без термообработки (1); выдержанного в течение 30 мин при 400 °С в аргоне (2) и на воздухе (3)

Известно, что наиболее выраженной особенностью ИК-спектров полимеров во время разложения является появление полос поглощения, специфичных для карбонильной группы  $C=O$  в области  $1540\text{--}1870\text{ см}^{-1}$ , причем точное волновое число зависит от химической структуры полимерной цепи. В случае ПЭЭК максимум интенсивности пика карбонильной группы находится в области  $1740\text{ см}^{-1}$ .

Высокая термическая стабильность ПЭЭК и многих других полимеров связана с наличием ароматических групп в молекулярной структуре. Мономерное звено ПЭЭК включает три фенильных кольца. Как видно на рис. 25, при термическом воздействии растет количество алифатических групп (полосы с максимумами в области  $2854$  и  $2925\text{ см}^{-1}$ ); это указывает на то, что во время термообработки происходят реакции раскрытия кольца, причем на воздухе более выражено (рис. 25). Это одна из вероятных причин снижения



термостабильности при более длительном воздействии высоких значений температуры.

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

Ранние исследования закономерностей термических и термоокислительных превращений ПЭЭК различного строения в широком интервале температур, в зависимости от структуры и температуры пиролиза [97, 99-101] показали, что структура полимера не является единственным параметром, определяющим его поведение в сложных условиях эксплуатации.

В настоящем разделе работы исследовано влияние процессов сушки на термические свойства синтезированного ПЭЭК.

Для этого 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 «VICTREX» температура сушки 150 °С

Время сушки для образцов 1-4 составляло 10 часов.

На рис. 26 приведены термогравиметрические кривые потери массы для образцов, высушенных при температурах 120, 150 и 190 °С.

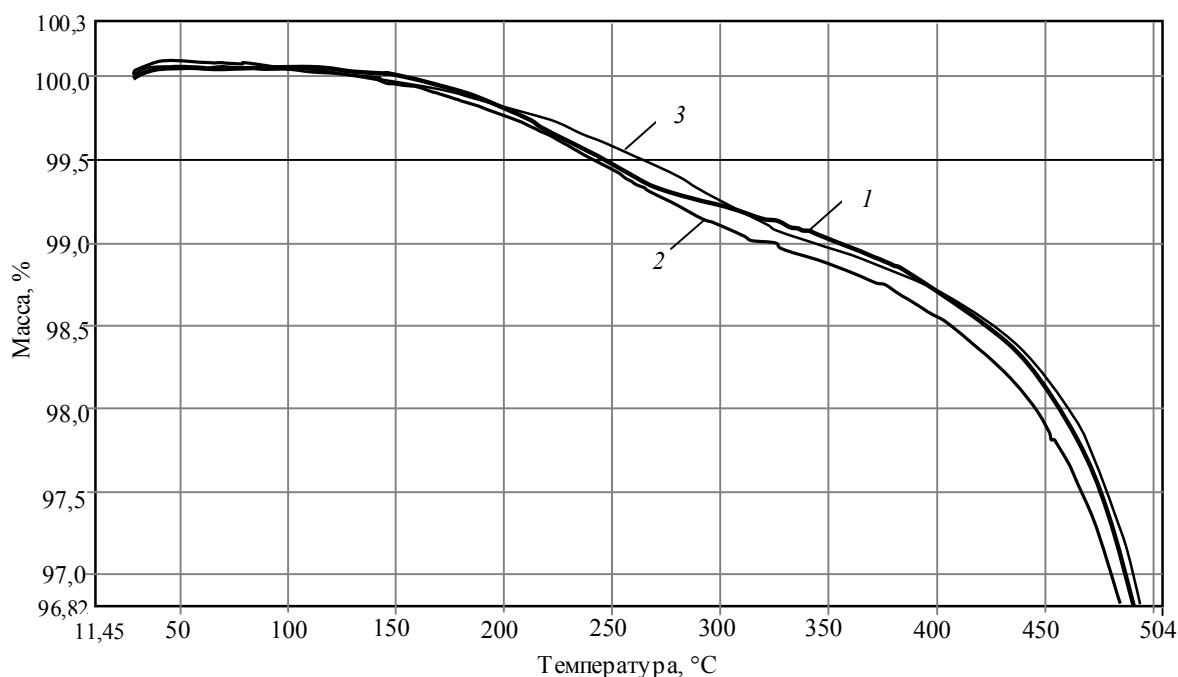


Рисунок 26 – Термогравиметрические кривые образцов ПЭЭК: 1 – температура сушки 120 °C; 2 – температура сушки 150 °C; 3 – температура сушки 190 °C [101]

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

С целью более точной оценки влияния режимов сушки ПЭЭК на его термические свойства нами была использована пиролитическая газовая хроматография.

Анализ кинетики образования воды и основных газообразных продуктов разложения полимеров проводился на насадочной колонке, длиной 2

метра, заполненной активированным углем. Вид хроматограммы, используемой для расчета, показан на рис. 27.

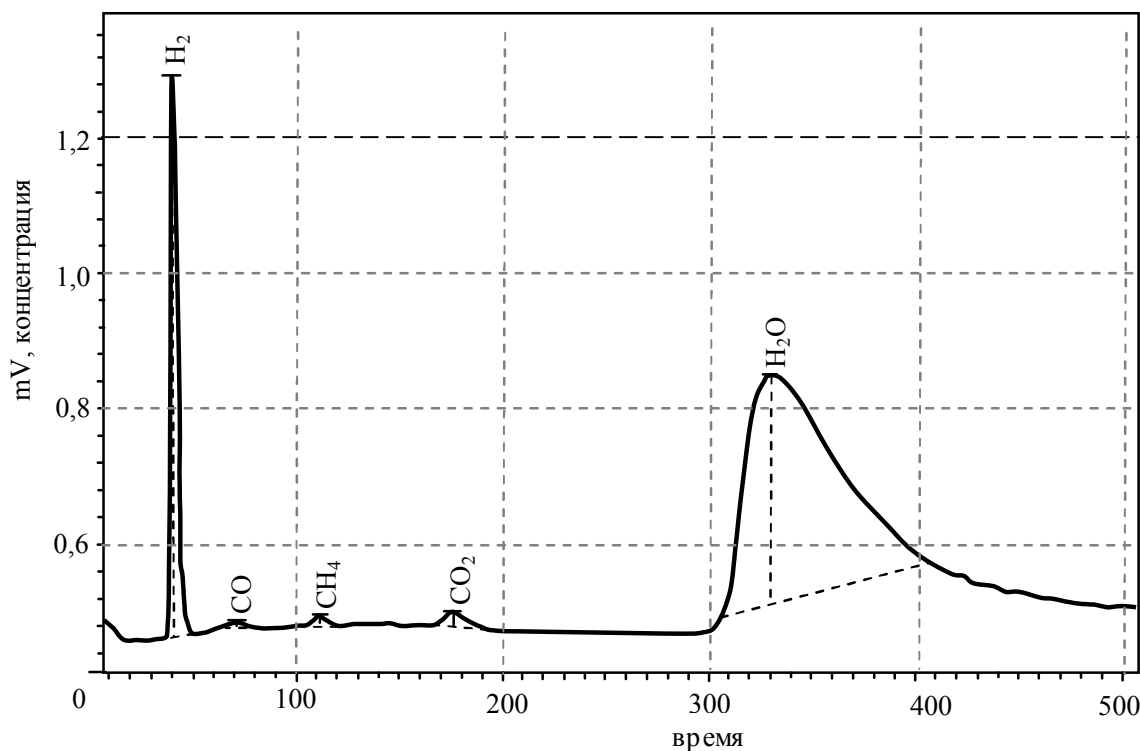


Рисунок 27 – Хроматографическая диаграмма основных газообразных продуктов разложения ПЭЭК

Были произведены точные расчеты выхода газообразных продуктов:  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$  и  $H_2O$  в зависимости от температуры и времени пиролиза полимеров.

Для каждой температуры использовалась новая навеска в количестве 60 мг. Время пиролиза составляло 30 минут. На рис. 28 представлены кинетические кривые выделения воды четырех образцов, указанных выше.

Из графика (рис. 28) видно, что чем выше температура сушки образцов, тем меньше остается в них сорбционной воды. В полимере, высушенном при  $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ , полностью отсутствует сорбционная вода. В полимере, высушенном при  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , наблюдаются лишь следовые ее количества.

Увеличение количеств выделявшейся воды выше  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  для всех образцов не связано с качеством сушки, а связано, вероятнее всего, с начинающимися процессами структурирования основной полимерной цепи. Тем не

менее, при переработке полимеров в изделия (380-410 °С) следовые количества сорбционной воды для образцов ПЭЭК, высушенного при температурах 150 °С и 190 °С, свидетельствуют о минимальной потере термостабильности ПЭЭК, что благоприятно влияет на качество полученных изделий.

Ранее было показано, что при температурах ниже 425 °С в ПЭЭК разрушения основной полимерной цепи не происходит, а идут лишь процессы структурирования и сшивания [99-101], которые можно проследить по выделению водорода. На рис. 29 представлены кинетические кривые выделения водорода из образцов, высушенных при разных температурах, для сравнения приведен промышленный образец ПЭЭК фирмы «VICTREX», высушенный при температуре 150 °С. Как и в случае с водой, с увеличением температуры сушки уменьшается количество водорода, выделяемого из полиэфирэфиркетона. Хотя его количества незначительны (на порядок меньше, чем воды), они могут оказывать влияние на процессы переработки, так как отвечают за процессы ветвления и сшивания.

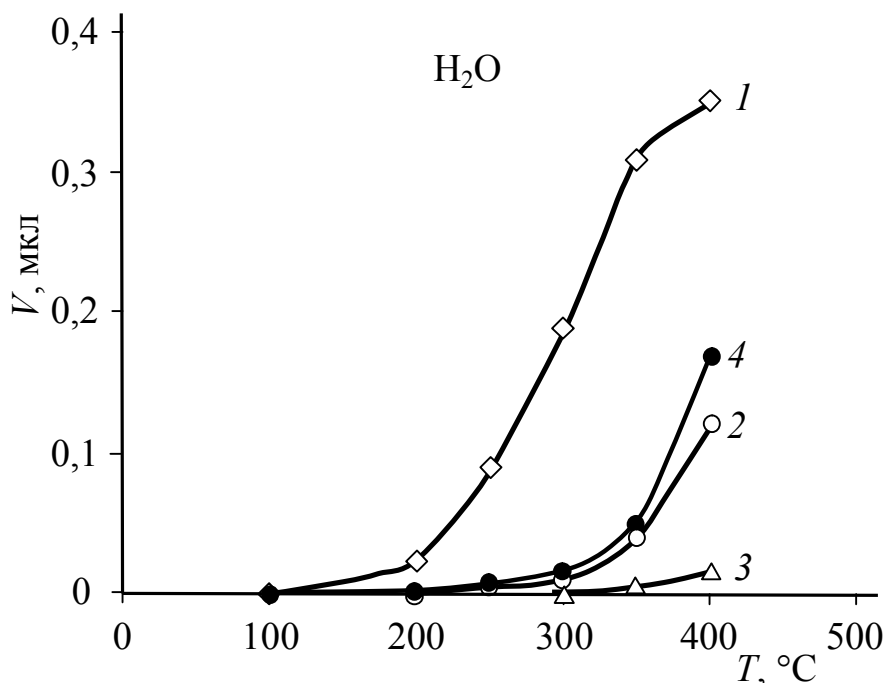


Рисунок 28 – Кинетические кривые выделения воды образцов ПЭЭК: температура сушки 120 °С (1); 150 °С (2); 190 °С (3); ПЭЭК фирмы «VICTREX» 150 °С (4) [101]

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

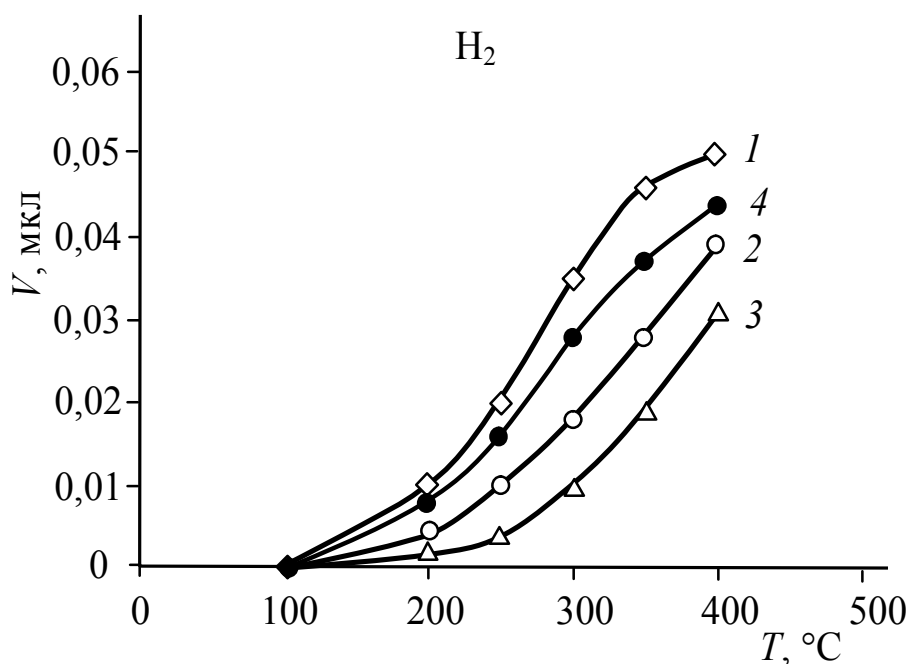


Рисунок 29 – Кинетические кривые выделения водорода образцов ПЭЭК: температура сушки 120 °C (1); 150 °C (2); 190 °C (3); ПЭЭК фирмы «VICTREX» (4)

Исследования проводились при температурах 425-500 °C. Было установлено, что основными газообразными продуктами разложения являются оксиды углерода. Результаты приведены в таблице 6.

Оказалось, что режимы сушки образцов неоднозначно влияют на термическую деструкцию при температурах выше 400 °C. Наилучшим оказался образец ПЭЭК, высушенный при 150 °C. Для него выходы оксидов углерода при всех исследованных температурах заметно меньше. Для полимера, высушенного при 190 °C, их количества больше в разы (табл. 6).

Таким образом, более жесткий режим сушки ПЭЭК приводит к ускорению его разрушения при исследованных температурах. Подтверждением этого служит появление заметного количества метана (признак разрушения бен-

зольного 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. 30).

Таблица 6 – Состав газообразных продуктов деструкции ПЭЭК

(V, мкл);  $m_{\text{навески}} = 60 \text{ мг}$

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 «VICTREX», 150 °С	0,07	0,4	0,09	1,0	0,2	1,2	0,3	1,6

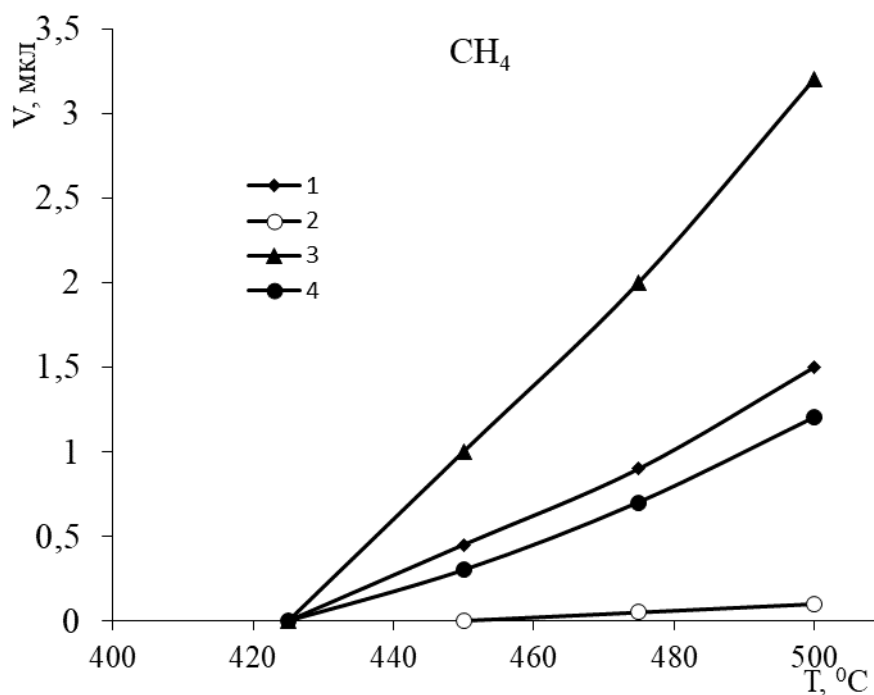


Рисунок 30 – Выделение метана образцами ПЭЭК: температура сушки 120 °С (1); 150 °С (2); 190 °С (3); ПЭЭК фирмы «VICTREX» (4)

Для образца 1 (рис. 30, кривая 1) ускорение разрушения полимера происходит очевидно за счет термогидролиза, так как температура сушки 120 °С не достаточна для полного удаления воды.

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.

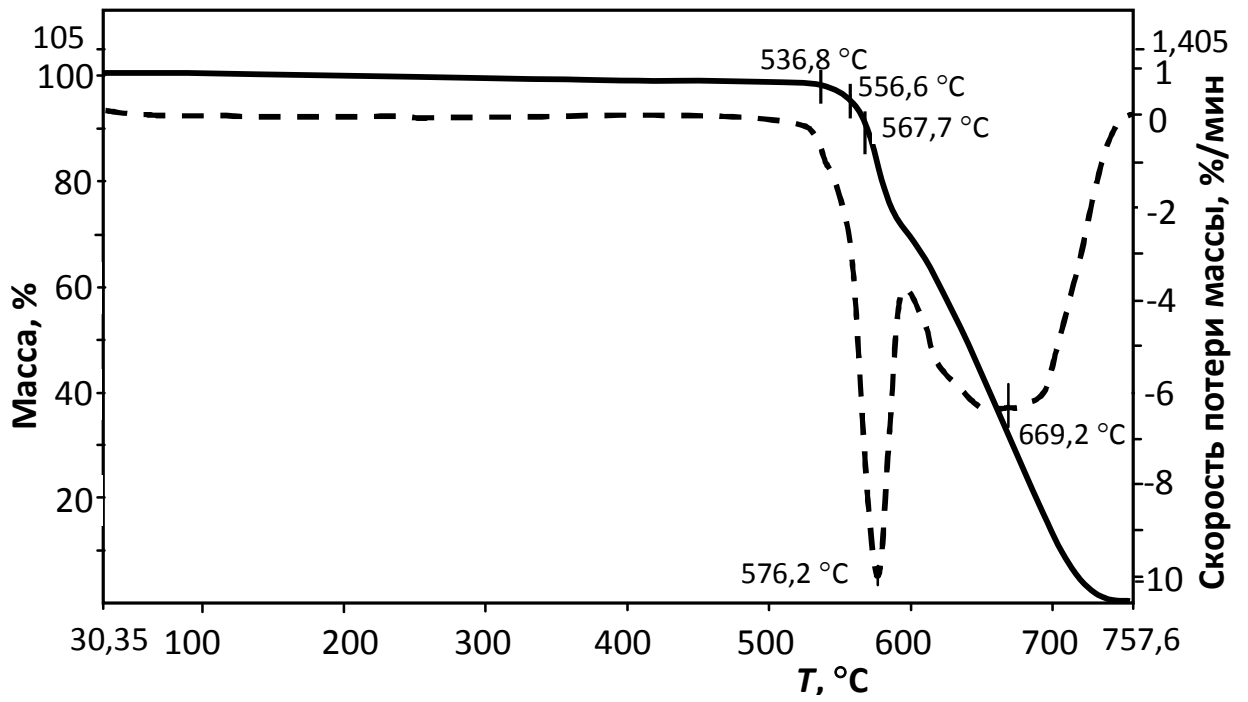
### **3.3 Исследование способности фосфорсодержащих соединений различной структуры к стабилизации полиэфирэфиркетона**

Известно, что для повышения термической устойчивости высокотермостойких полимеров наиболее применимы фосфорсодержащие стабилизаторы [89]. В настоящей работе изучено влияние стабилизаторов: тетраakis (2,4-ди-трет-бутилфенил)-4,4'-бифенил-дифосфонита (торговая марка Hostanox P-EPQ), трис (2,4-ди-трет-бутилфенил)фосфита (торговая марка Ethaphos 368), бис (2,4-ди-трет-бутилфенил) пентаэритритол дифосфита (торговая марка Chinox 626) на термические свойства ПЭЭК.

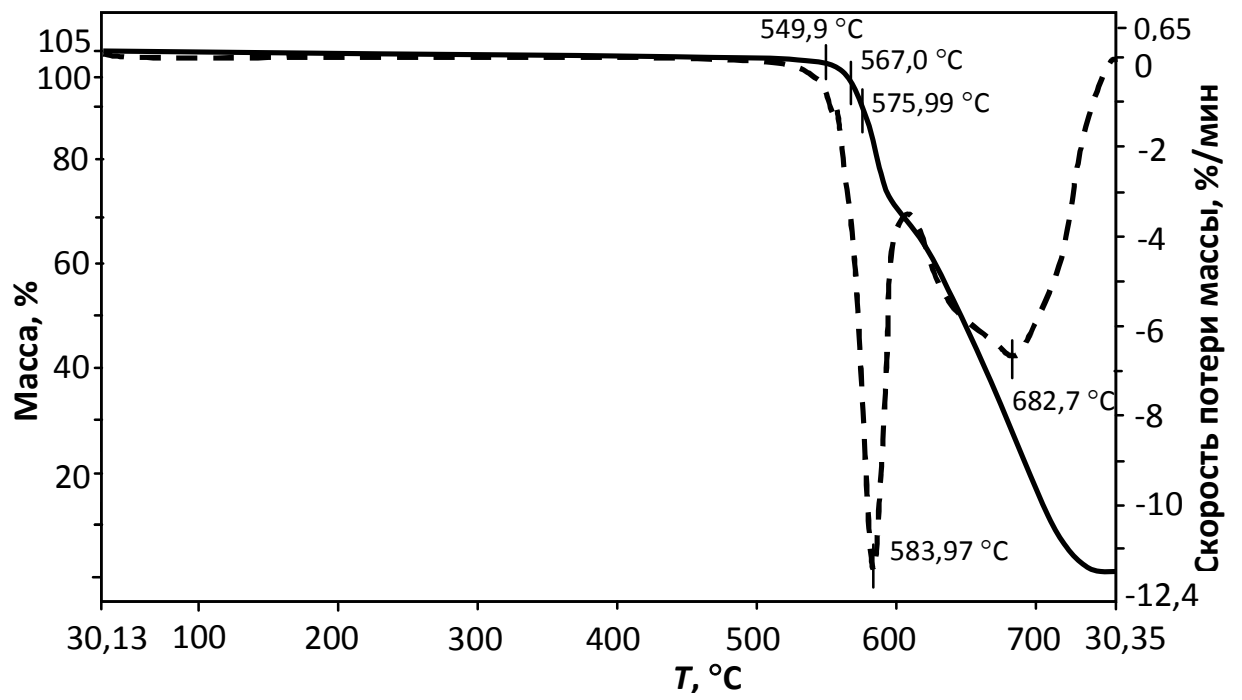
Для выяснения возможностей стабилизации ПЭЭК перечисленными выше стабилизаторами предварительно были получены образцы ПЭЭК с содержанием 0,5 % каждого из стабилизаторов. Термоокислительную деструкцию исследовали при температурах близких к температурам переработки (350-400 °С), термическую при температурах, 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. 31).

Несмотря на одинаковый ход термогравиметрических кривых, на различных этапах разложения имеются заметные отличия между стабилизированными и исходным образцами (табл. 7).

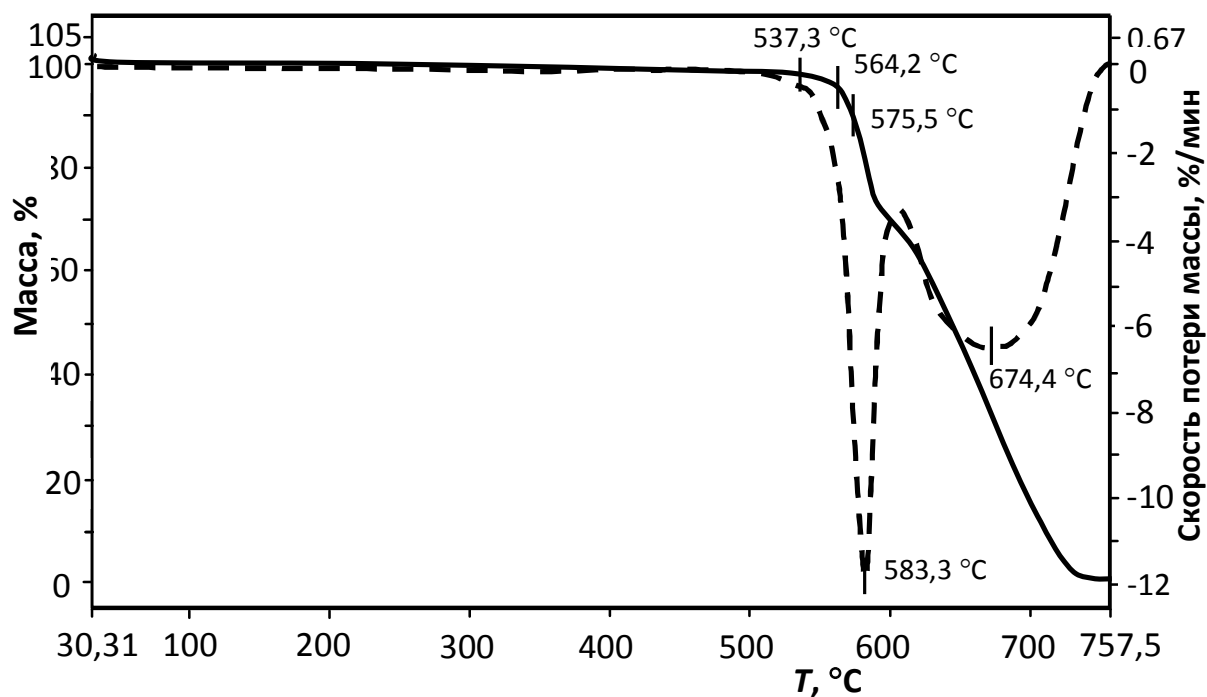


a

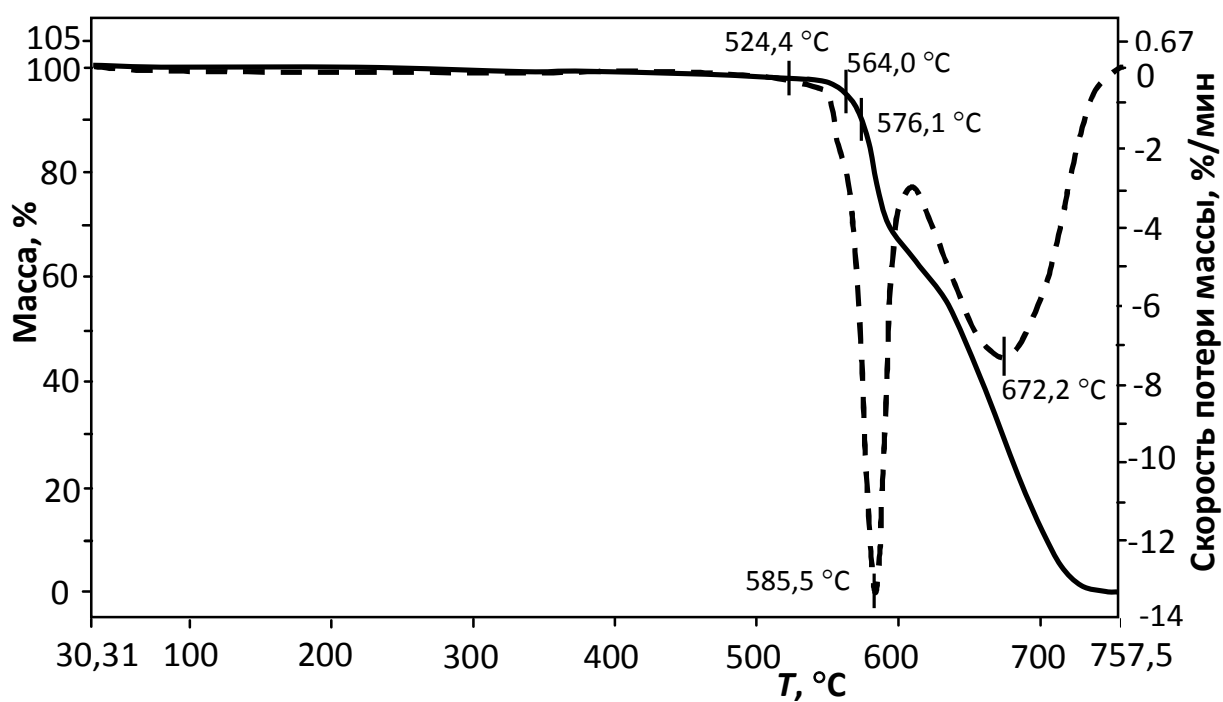


б





В



Г

Рисунок 31 – Термогравиметрические и дифференциальные термогравиметрические кривые потери в весе на воздухе: ПЭЭК (а); ПЭЭК + 0,5 % Hostanox «P-EPQ» (б); (ПЭЭК + 0,5 % Ethaphos 368 (в); ПЭЭК + 0,5 % Chinox 626 (г)

Таблица 7 – 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 <sub>max</sub> , 1 этап	576	584	585	584
V <sub>max</sub> , 2 этап	669	682	675	676

Как видно из таблицы, для всех исследованных стабилизированных образцов ПЭЭК температуры деструкции на всех этапах выше, чем у нестабилизированного ПЭЭК. Исключение составляют 2 % потери массы для образца с содержанием 0,5 % Chinox 626.

Исследование термоокисления стабилизированных образцов показали, что при выдержке до 20 минут при 400 °С изменения в поглощении кислорода незначительны (рис. 32). При более длительном времени окисления наилучшие результаты показал образец с содержанием 0,5 % стабилизатора Ethaphos 368. При температуре 350 °С образцы с 0,5 % Hostanox «P-EPQ» и 0,5 % Ethaphos 368 существенно меньше поглощают кислород, чем исходный ПЭЭК и образец с 0,5 % Chinox 626.

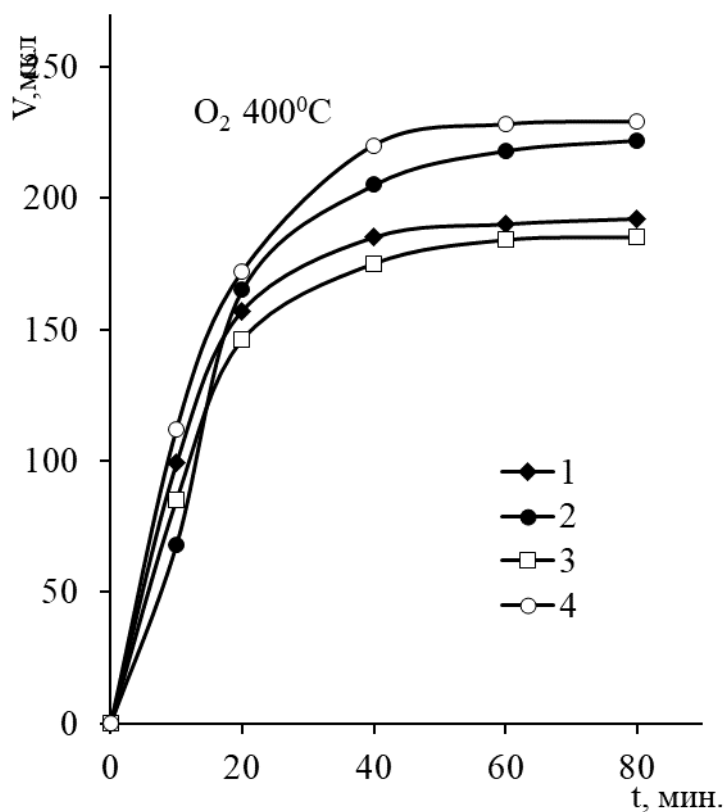
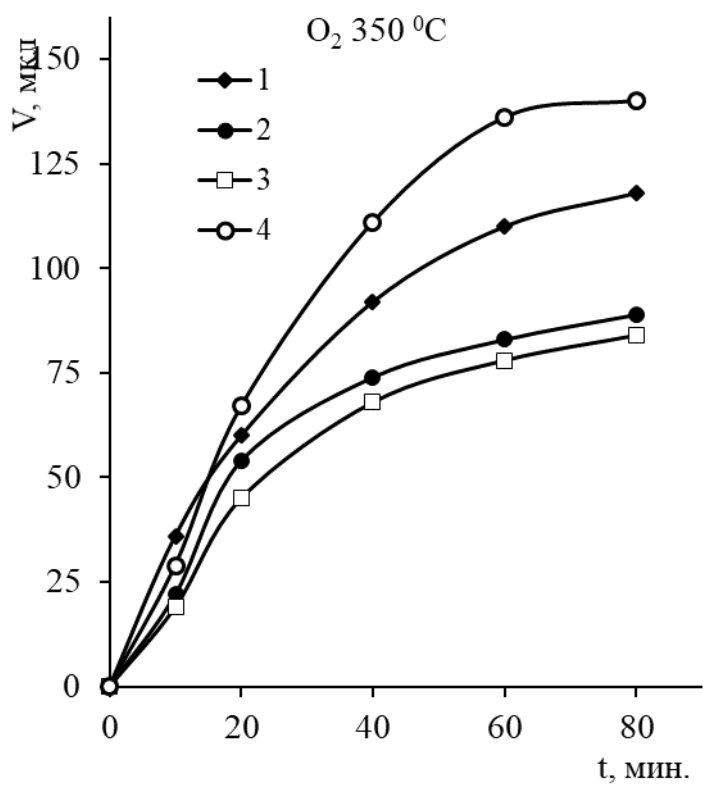


Рисунок 32 – Кинетические кривые поглощения кислорода: 1 – исходный ПЭЭК; 2 – ПЭЭК + 0,5 % Hostanox «P-EPQ»; 3 – ПЭЭК + 0,5 % Ethaphos 368; 4 – ПЭЭК + 0,5 % Chinox 626

На рис. 33, 34 показана кинетика выделения оксидов углерода из нестабилизированного и стабилизированных образцов при 350 °С и 400 °С.

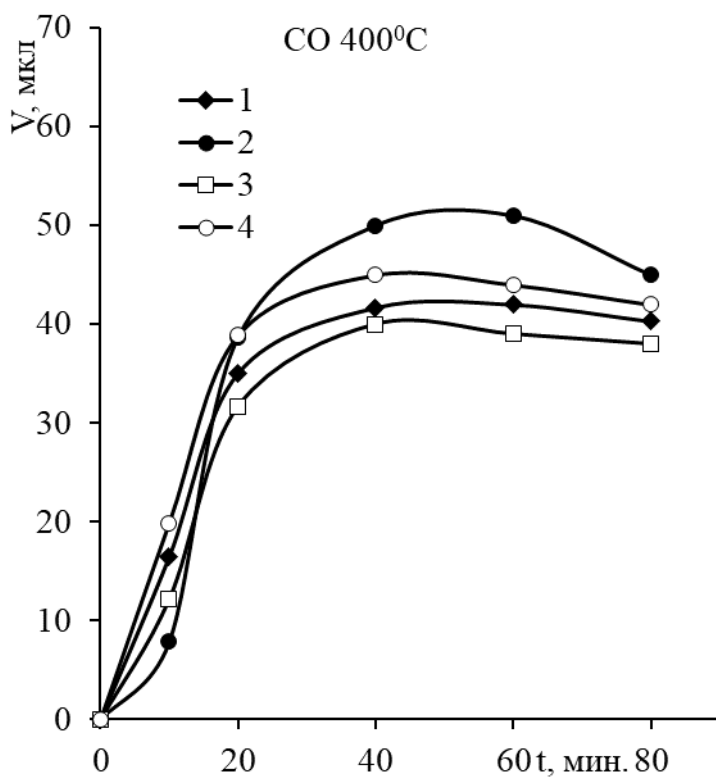
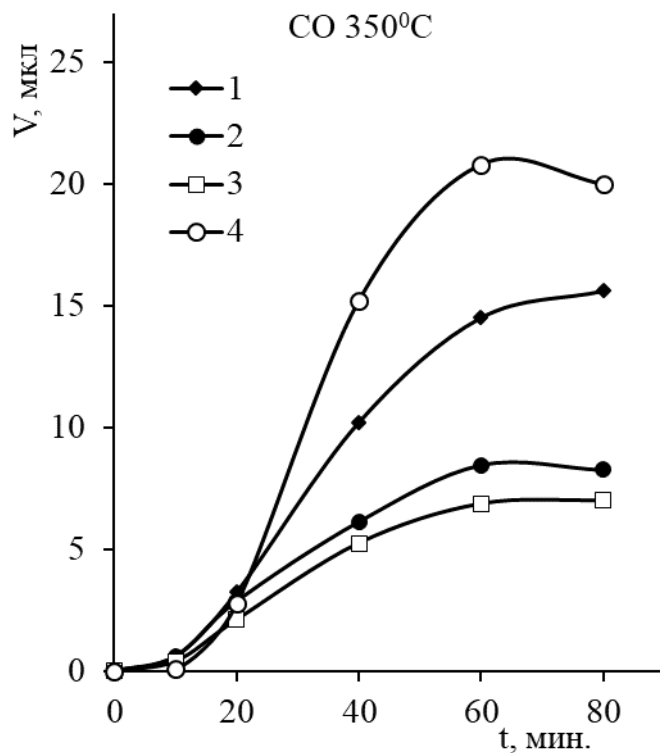


Рисунок 33 – Выделение оксида углерода: 1 – исходный ПЭЭК; 2 – ПЭЭК + 0,5 % Hostanox «P-EPQ»; 3 – ПЭЭК + 0,5 % Ethaphos 368; 4 – ПЭЭК + 0,5 % Chinox 626

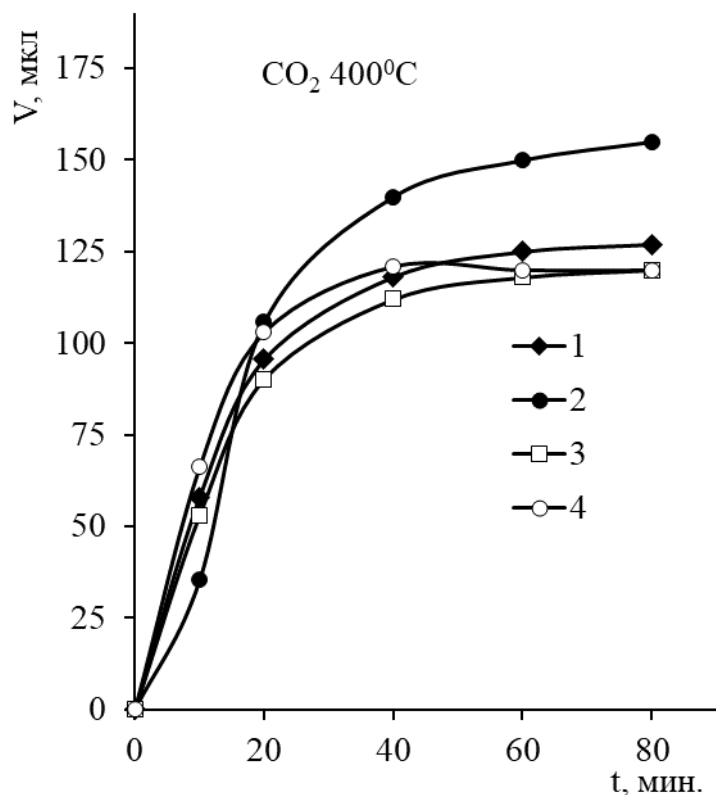
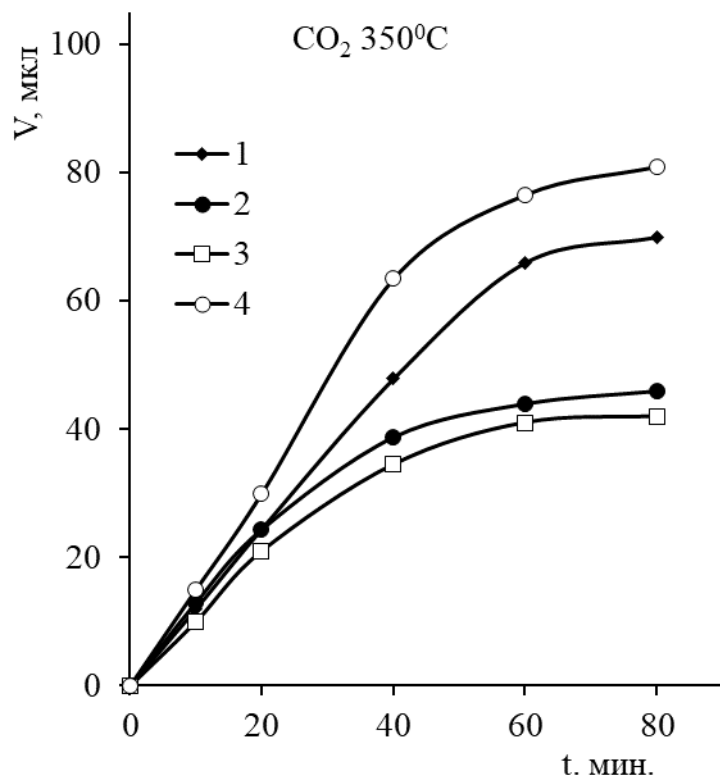


Рисунок 34 – Кинетические кривые выделения диоксида углерода. 1 – исходный ПЭЭК; 2 – ПЭЭК + 0,5 % Hostanox «P-EPQ»; 3 – ПЭЭК + 0,5 % Ethaphos 368; 4 – ПЭЭК + 0,5 % Chinox 626

Как и в случае с поглощением кислорода, при 400 °С 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 °С 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 некоторые закономерности (рис. 35).

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, образец стабилизированный Hostanox «P-EPQ» даже в таких условиях показал лучший результат.

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 со стабилизатором Chinox 626 при времени пиролиза более 40 мин его выход несколько больше. Следует отметить, что для ПЭЭК с содержанием 0,5 % Ethaphos 368 выход водорода уменьшается более чем в три раза.

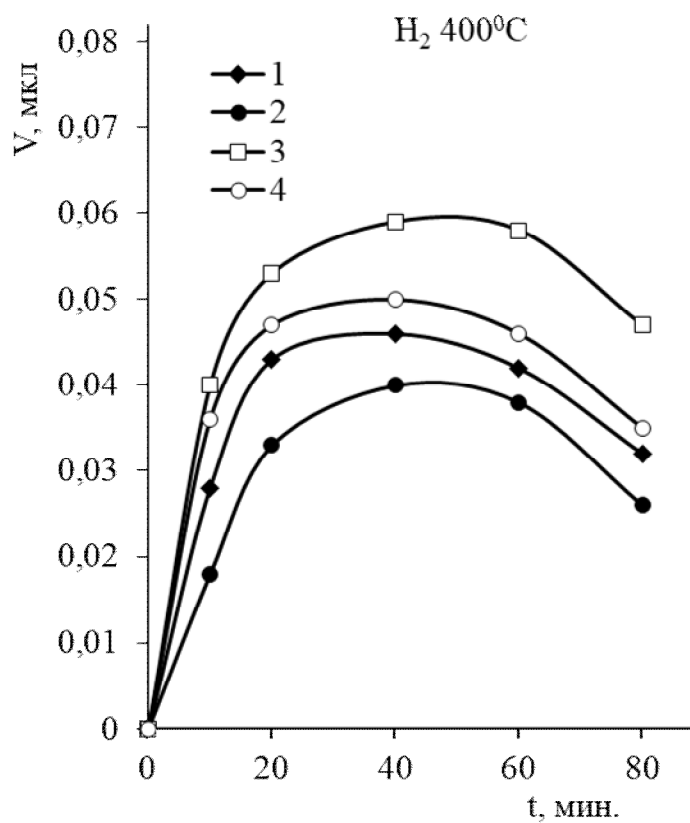
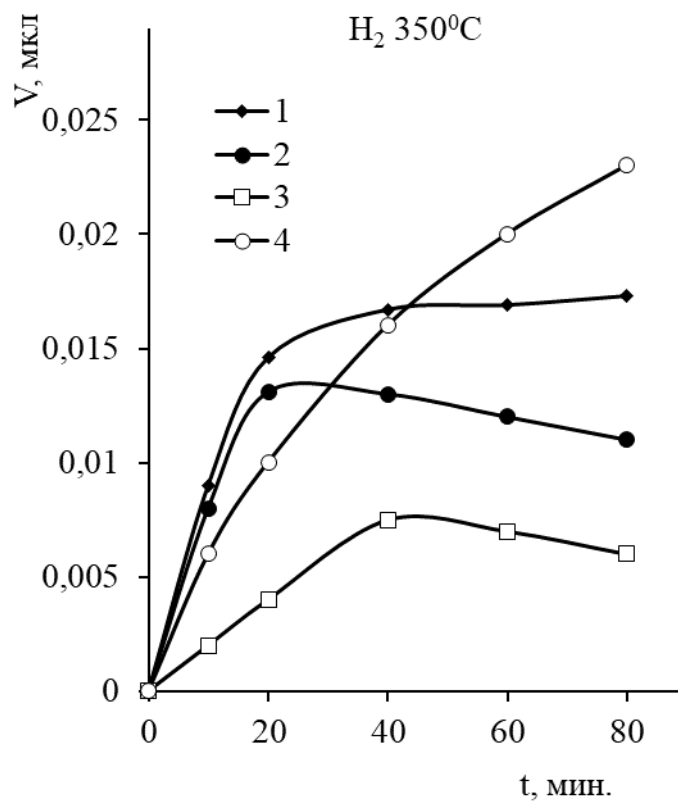
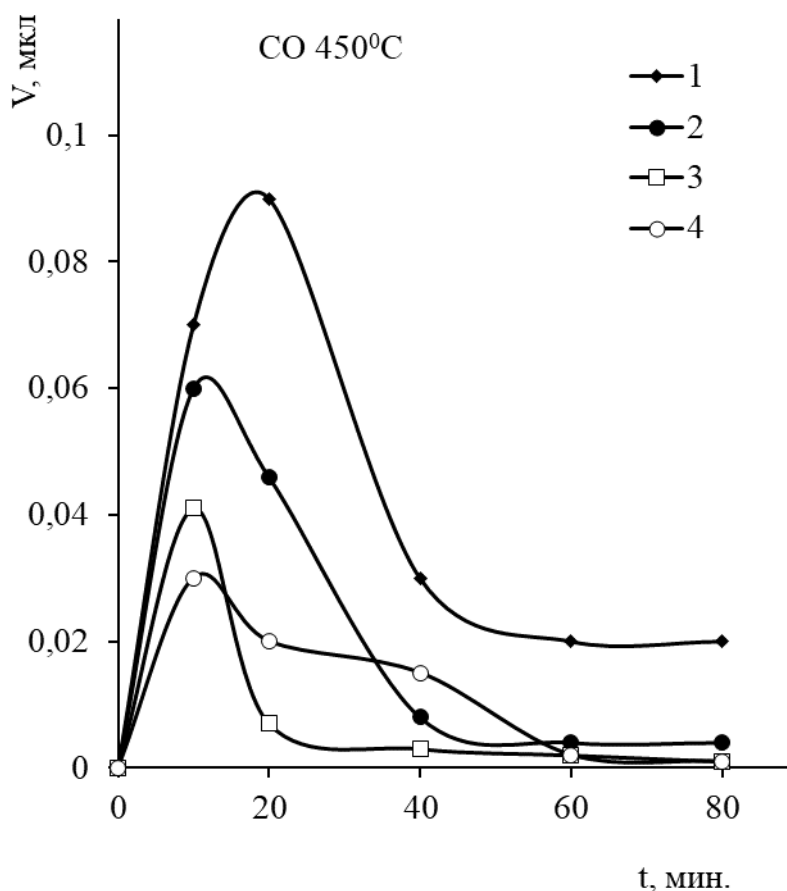


Рисунок 35 – Кинетические кривые выделения водорода при термической де-  
 струкции: 1 – исходный ПЭЭК; 2 – ПЭЭК + 0,5 % Hostanox «P-EPQ»; 3 –  
 ПЭЭК + 0,5 % Ethaphos 368; 4 – ПЭЭК + 0,5 % Chinox 626

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. Такой 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. 36).





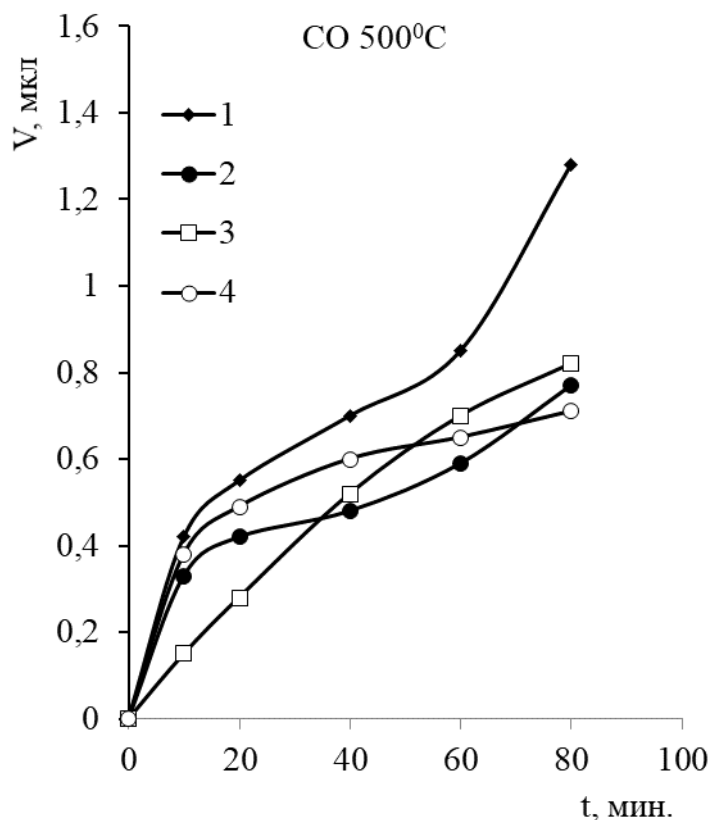


Рисунок 36 – Кинетические кривые выделения CO при термической деструкции: 1 – исходный ПЭЭК; 2 – ПЭЭК + 0,5 % Hostanox «P-EPQ»; 3 – ПЭЭК + 0,5 % Ethaphos 368; 4 – ПЭЭК + 0,5 % Chinox 626

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 CO до CO<sub>2</sub> в закрытой системе. Аналогичные закономерности наблюдаются на кинетических кривых выделения диоксида углерода (рис. 37).

Для всех стабилизированных образцов ПЭЭК выделение CO<sub>2</sub> существенно меньше, чем у нестабилизированного образца: при 500 °С – в разы. 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.

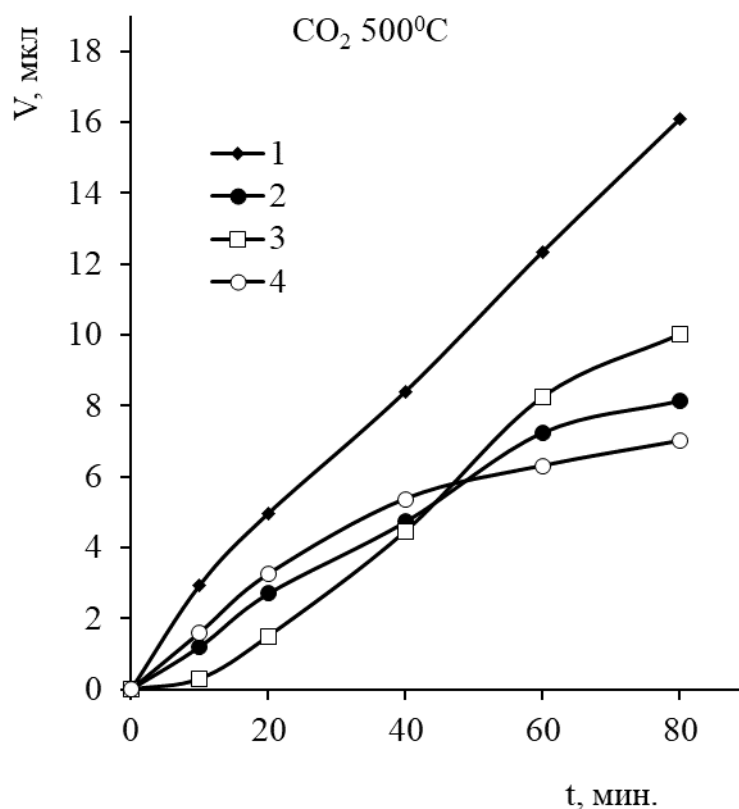
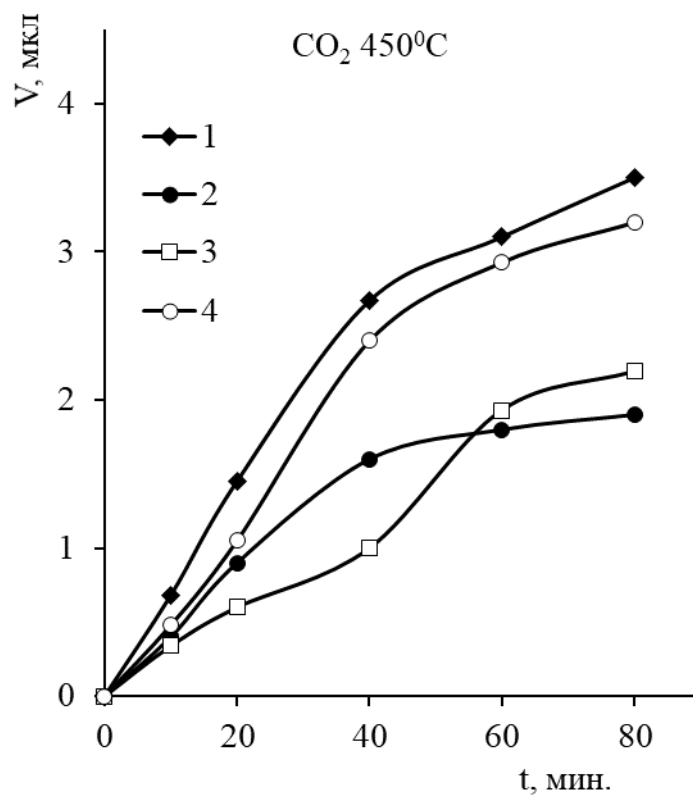


Рисунок 37 – Кинетические кривые выделения CO<sub>2</sub> при термической деструкции: 1 – исходный ПЭЭК; 2 – ПЭЭК + 0,5 % Hostanox «P-EPQ»; 3 – ПЭЭК + 0,5 % Ethaphos 368; 4 – ПЭЭК + 0,5 % Chinox 626

Неоднозначно влияние стабилизаторов на образование водорода при термической деструкции материалов (рис. 38). При 500 °С только образец с Ethaphos 368 показал результат лучше по сравнению с исходным ПЭЭК при времени термообработки до 40 минут.

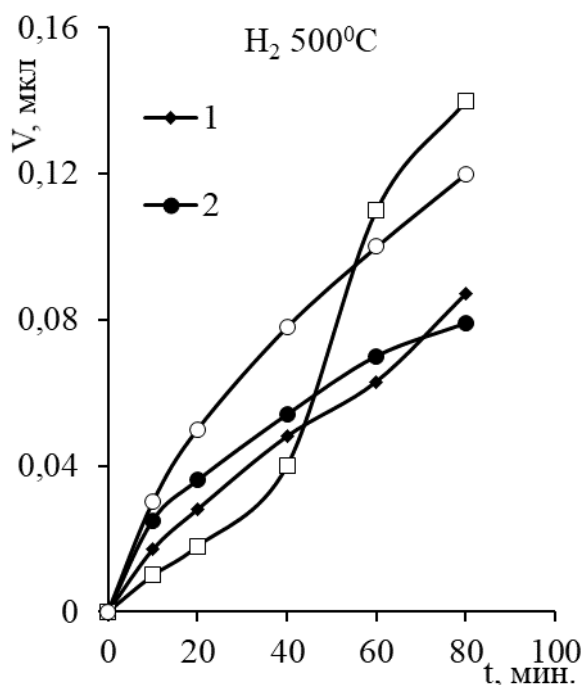
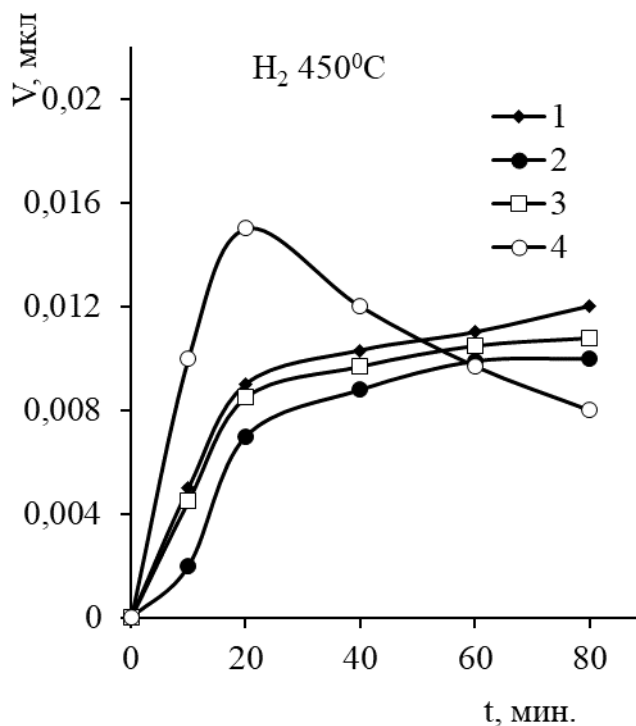


Рисунок 38 – Кинетические кривые выделения водорода при термической деструкции: 1 – исходный ПЭЭК; 2 – ПЭЭК + 0,5 % Hostanox «P-EPQ»; 3 – ПЭЭК + 0,5 % Ethaphos 368; 4 – ПЭЭК + 0,5 % Chinox 626

При температуре 450 °С наилучшие результаты показали образцы с Hostanox «P-EPQ» и Ethaphos 368. Уменьшение выхода водорода с течением времени для образца с Chinox 626 связано либо с участием активных атомов водорода в дальнейшем более глубоком разрушении полимера, либо с взаимодействием со стабилизатором Ethaphos 368, 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).

В продуктах термической деструкции при 500 °С был обнаружен метан (рис. 39), выделение которого, как правило, свидетельствует о разрушении бензольного кольца в основной полимерной цепи.

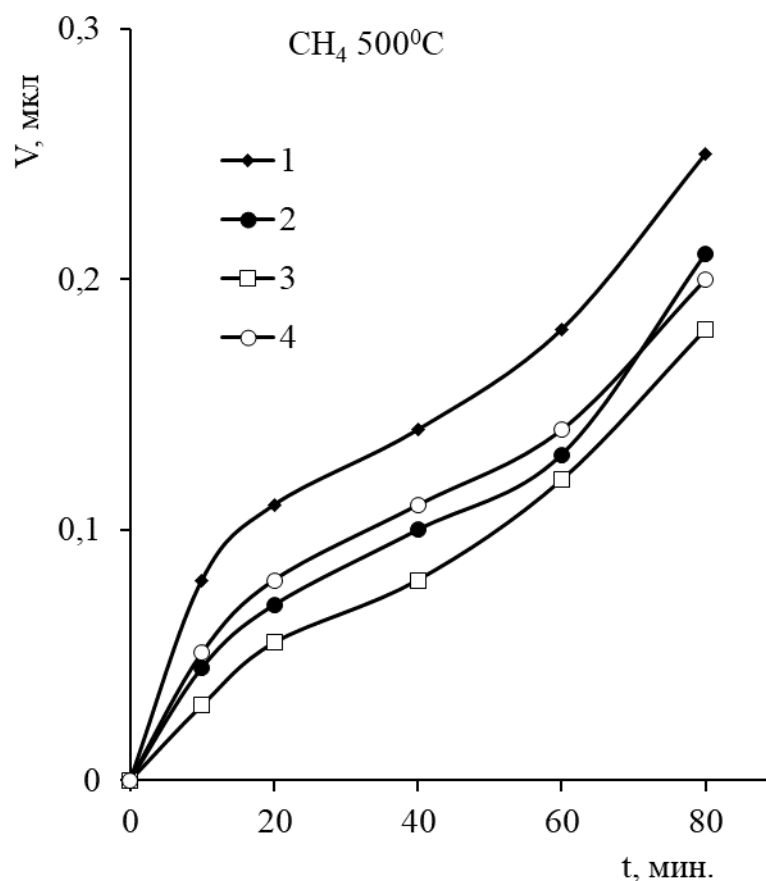


Рисунок 39 – Кинетические кривые выделения метана при термической деструкции: 1 – исходный ПЭЭК; 2 – ПЭЭК + 0,5 % Hostanox «P-EPQ»; 3 – ПЭЭК + 0,5 % Ethaphos 368; 4 – ПЭЭК + 0,5 % Chinox 626

Тем не менее, для всех стабилизированных образцов выход метана меньше, чем у исходного ПЭЭК. Такое проявление 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. Особенно это заметно при температуре 350 °С. Как видно на рисунке 40 (а, б) поглощение кислорода для образца, содержащего смесь стабилизаторов гораздо выше. Такая же картина наблюдается на кинетических кривых образования оксидов углерода (рис. 40 в, г), где газовыделение в присутствии смеси стабилизаторов проявляется интенсивнее.

С учетом вышеизложенного для дальнейшей оценки эффективности влияния стабилизаторов на термическую и термоокислительную стабильность ПЭЭК были изучены составы, содержащие индивидуальные стабилизаторы.

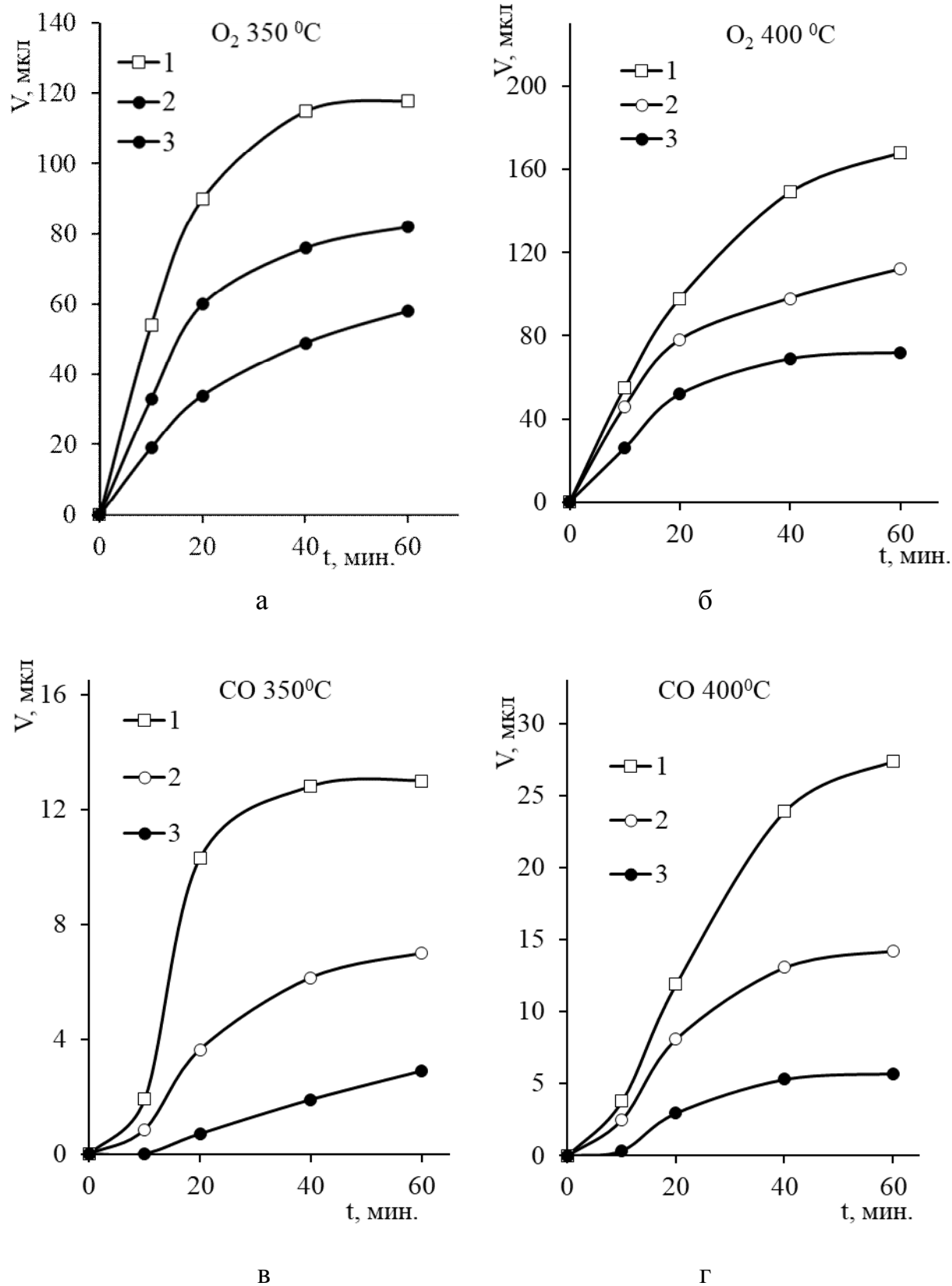


Рисунок 40 – Кинетические кривые поглощения кислорода и выделения оксида углерода: 1 – ПЭЭК + 0,5 % Hostanox «P-EPQ + 0,5 % Ethaphos 368; 2 – ПЭЭК + 0,5 % Ethaphos 368; 3 – ПЭЭК + 0,5 % Chinox 626

### 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 (табл. 8):

Таблица 8 – Состав исследуемых образцов

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

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. 41).

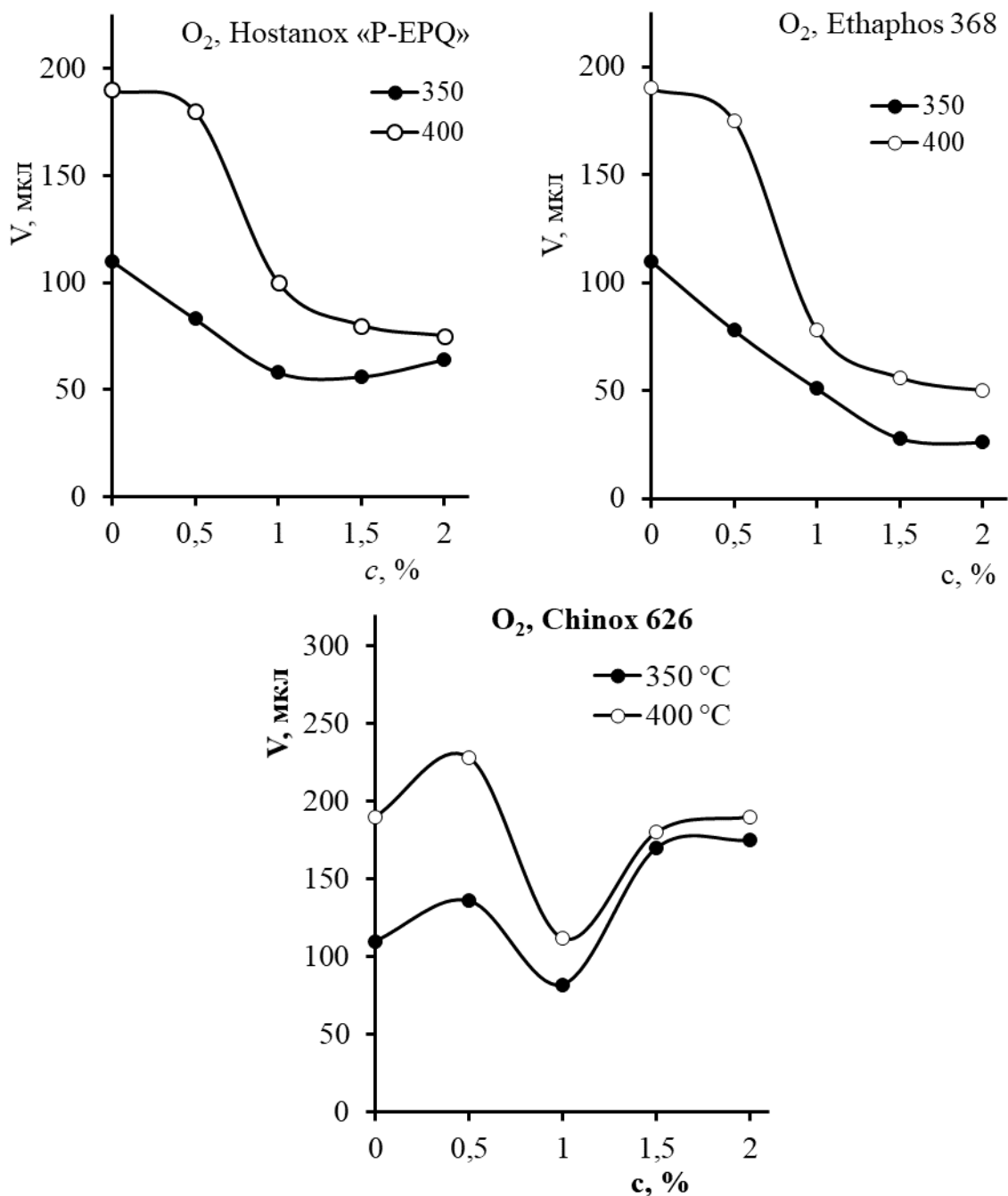


Рисунок 41 – Концентрационные зависимости поглощения кислорода стабилизированными образцами ПЭЖ при термоокислительной деструкции

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

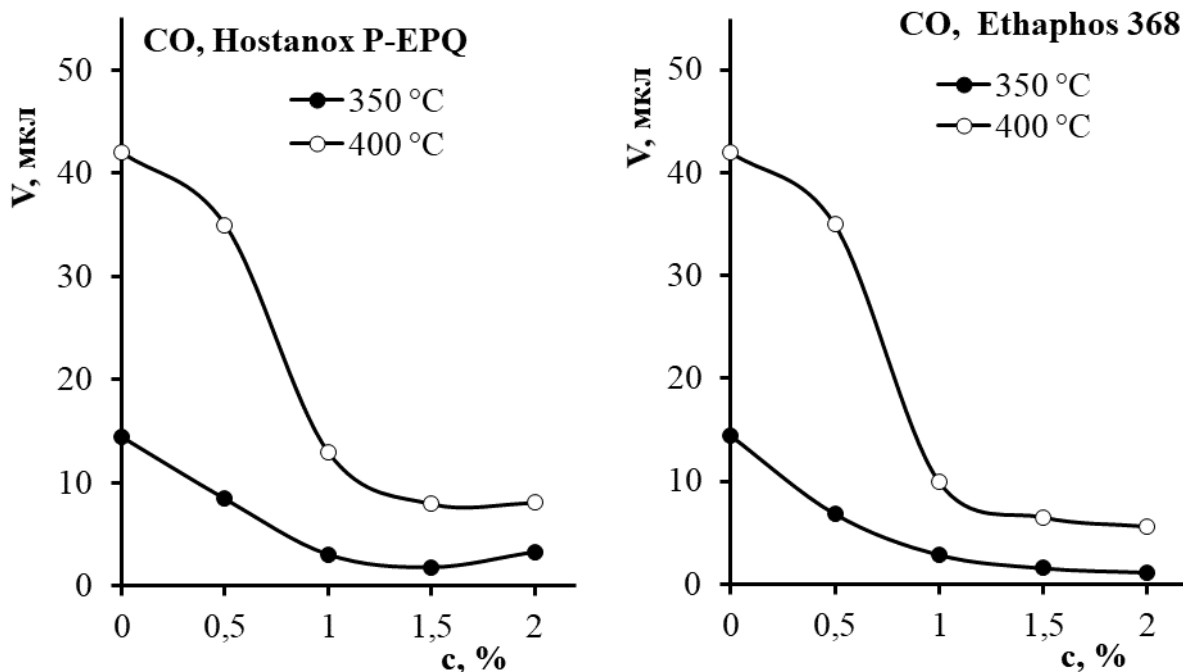


Chinox 626 (рис.41). Лишь при его содержании в 1% уменьшаются количества поглощенного кислорода. При всех других концентрациях происходит увеличение количеств поглощенного кислорода.

При анализе образующихся в процессе окисления летучих продуктов были обнаружены оксид и диоксид углерода, водород и следовые количества воды.

Представленные на рис. 42 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. 42).



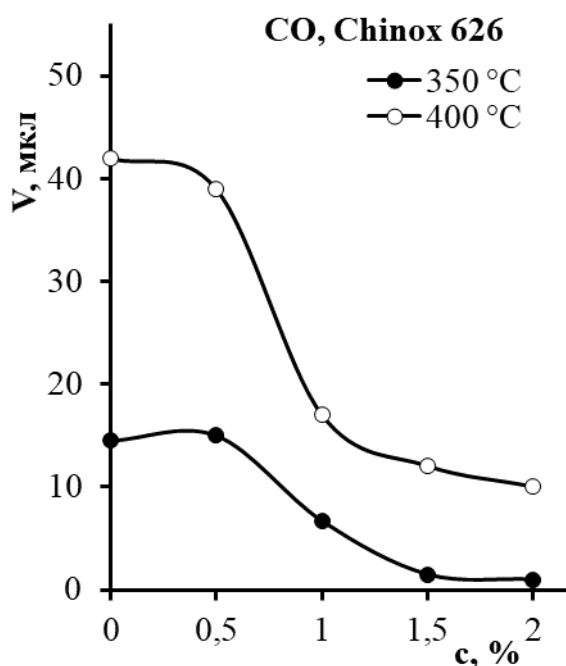


Рисунок 42 – Концентрационные зависимости выделения СО стабилизированными образцами ПЭЭК при термоокислительной деструкции

Аналогичная картина наблюдается на кривых выделения  $\text{CO}_2$  (рис. 43).

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.

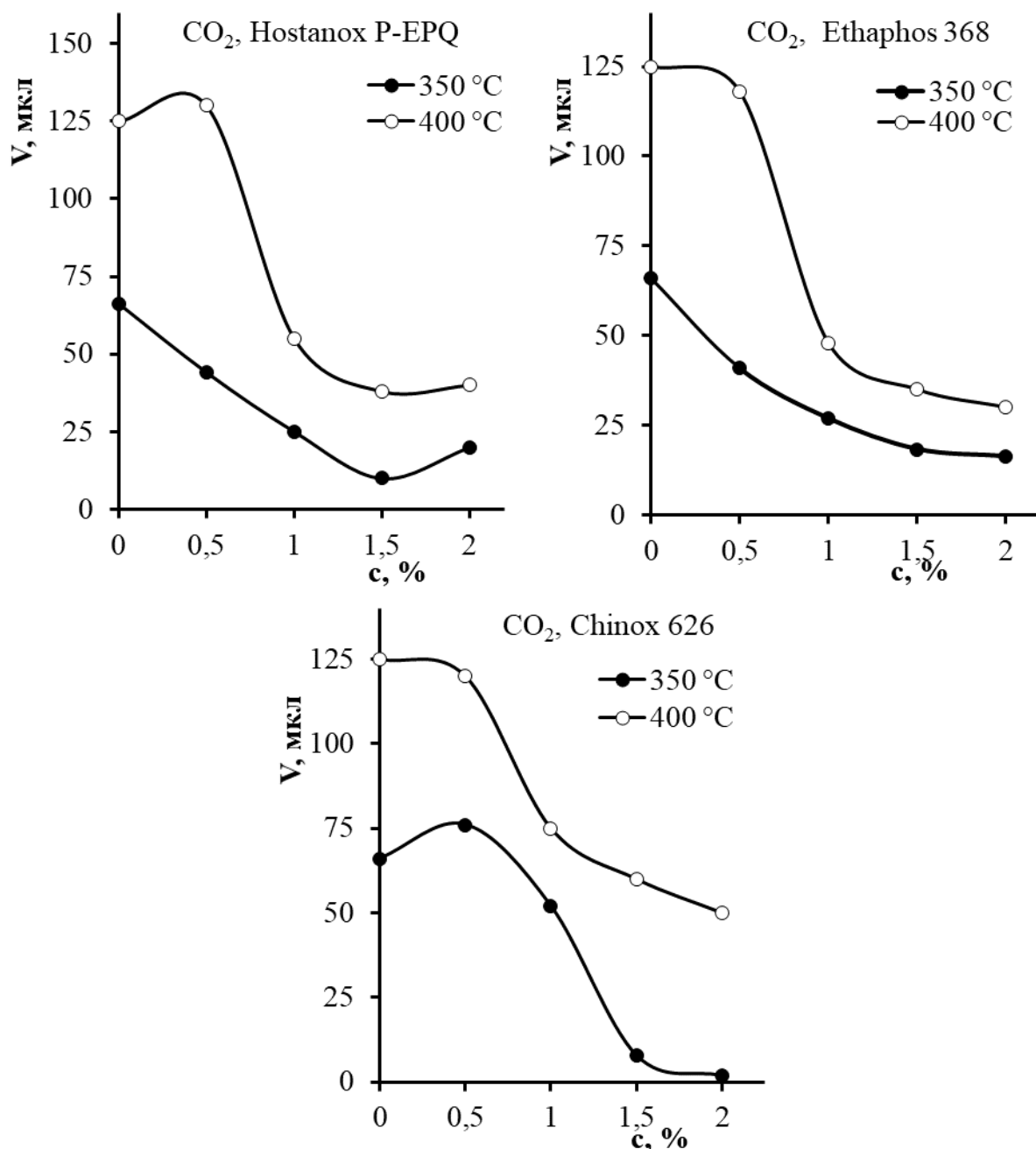


Рисунок 43 – Кривые выделения CO<sub>2</sub> стабилизированными образцами ПЭЭК при термоокислительной деструкции

Несколько сложнее судить об эффективности работы стабилизаторов по выходу водорода (рис. 44). 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.

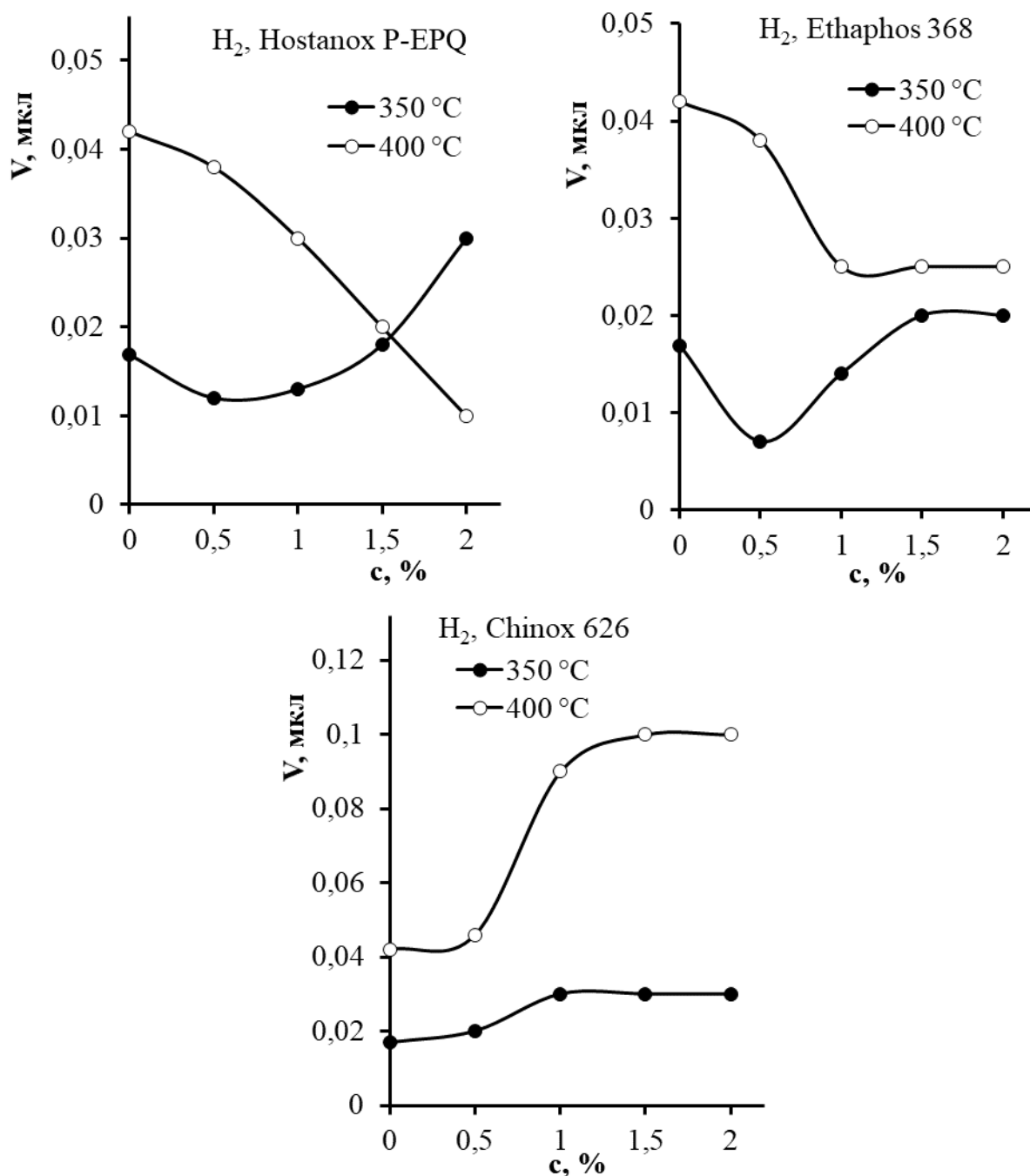


Рисунок 44 – Кинетические кривые выделения  $H_2$  стабилизированными образцами ПЭЭЖ при термической деструкции

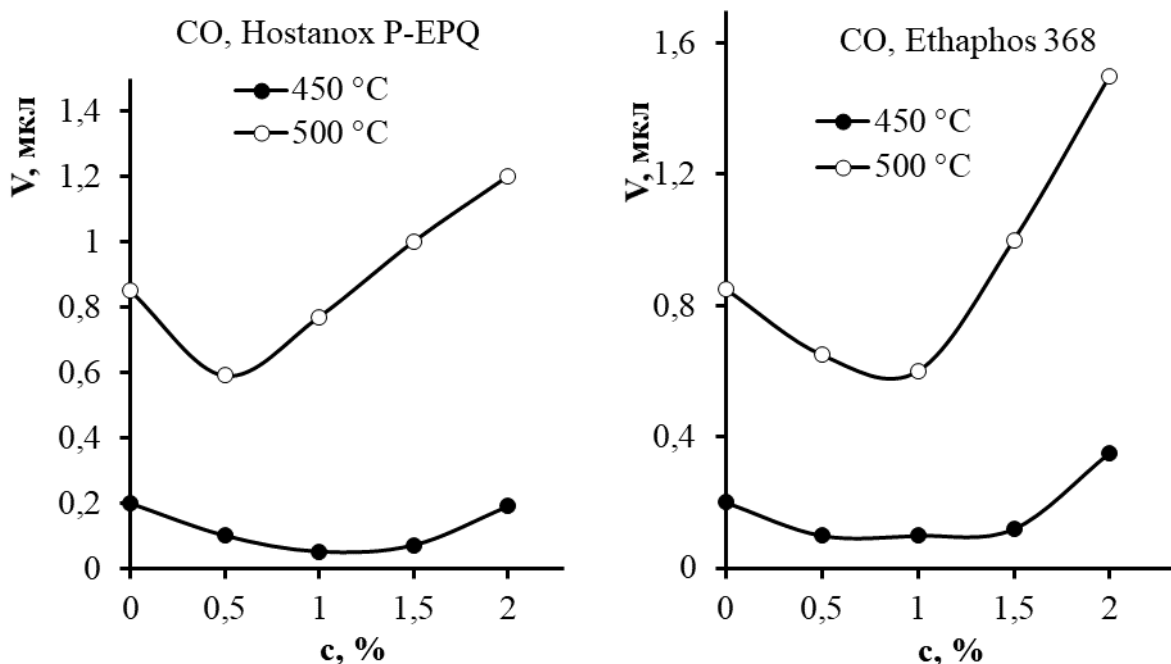
Таким образом, в одних случаях фиксируется увеличение его выхода, в других – уменьшение в связи с расходом на вторичные реакции.

Тем не менее, прослеживаются некоторые закономерности влияния стабилизаторов. Так, при использовании стабилизаторов Hostanox «P-EPQ» и Ethaphos 368 в количестве 0,5 % и 1,0 % заметно уменьшение образования водорода по сравнению с исходным образцом при температуре 350 °C, а при

400 °С его выход уменьшается при всех концентрациях стабилизатора (рис. 44). 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.44).

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. 45) 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.



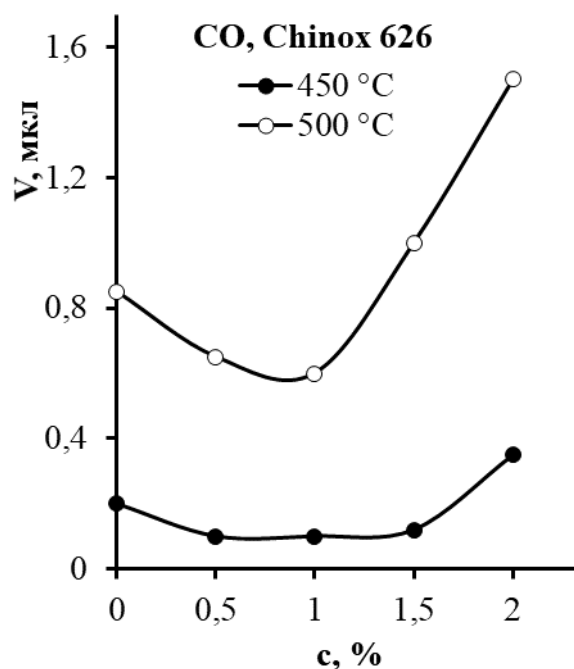
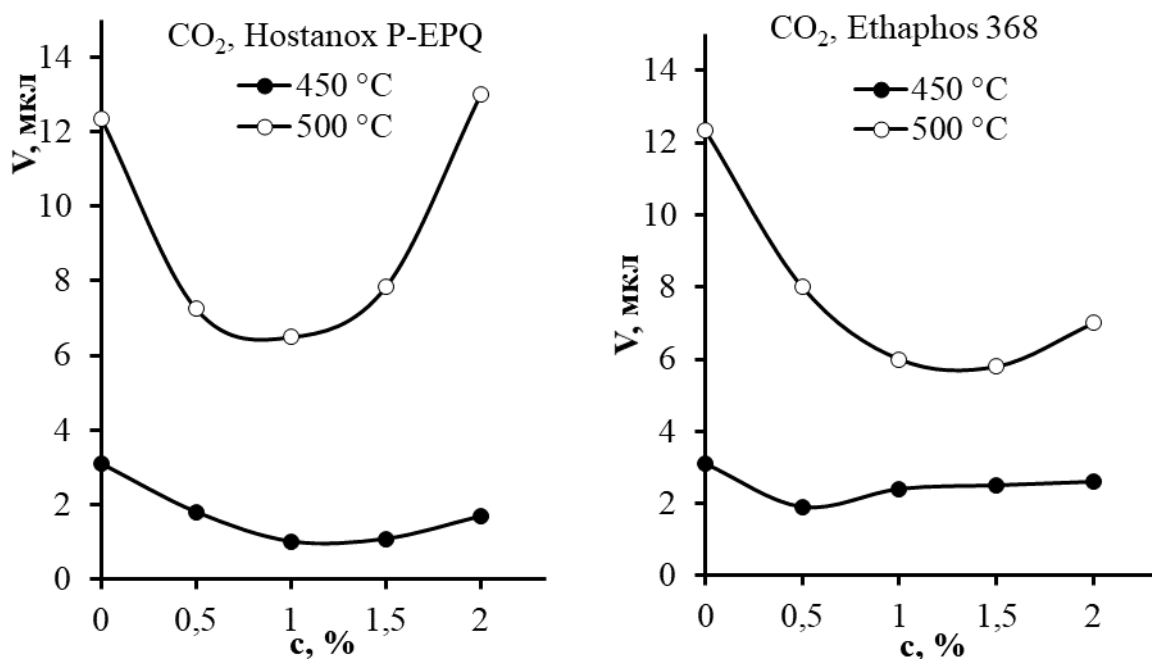


Рисунок 45 – Кривые выделения СО стабилизированными образцами ПЭЭК при термической деструкции в инертной среде

Аналогичная картина наблюдается на кривых выделения диоксида углерода (рис. 46).



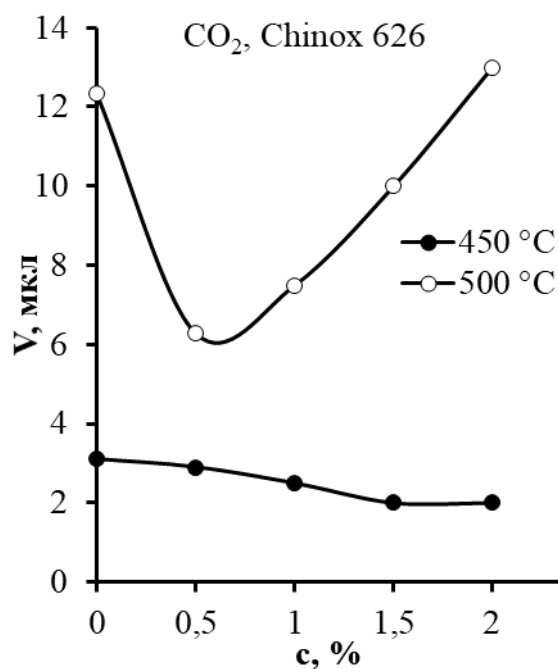


Рисунок 46 – Кривые выделения CO<sub>2</sub> стабилизированными образцами ПЭЭК при термической деструкции в инертной среде

Исключение составляет кривая выделения диоксида углерода (450 °C) для образца, в котором использовался стабилизатор Chinox 626 (рис. 46). Для него выход диоксида углерода уменьшается при всех концентрациях стабилизатора.

Анализ кривых выделения водорода (рис. 47) показал, что при температуре 450 °C для всех образцов введение стабилизаторов практически не сказывается на его количествах и составляет в среднем 0,01 мкл.

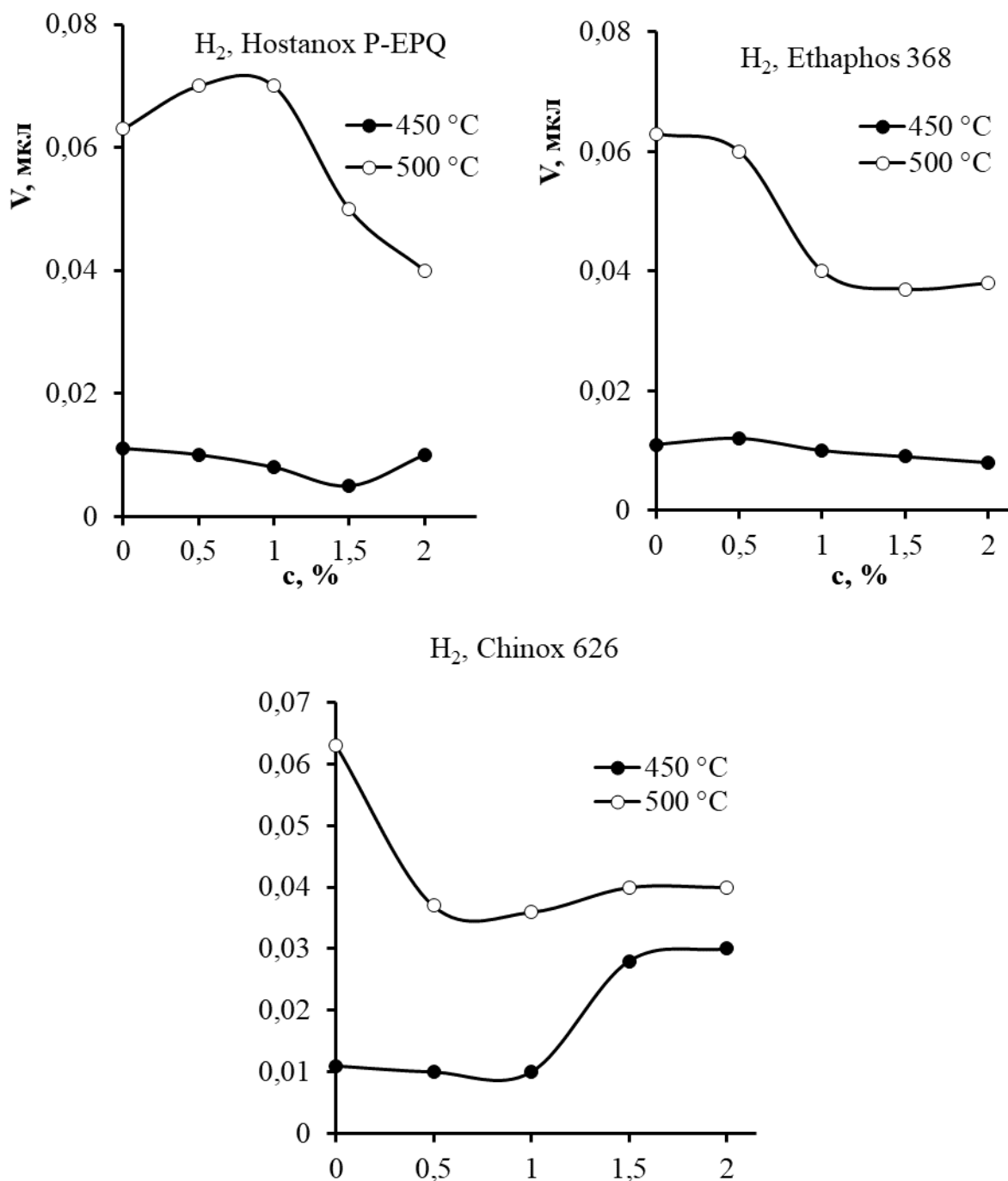
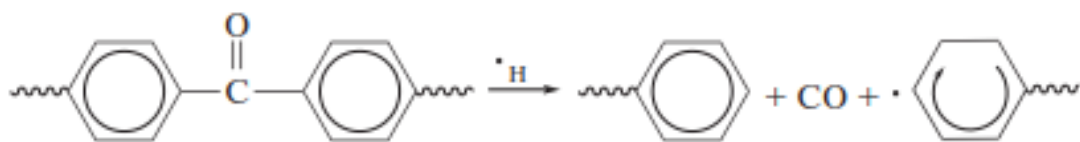


Рисунок 47 – Кривые выделения водорода

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

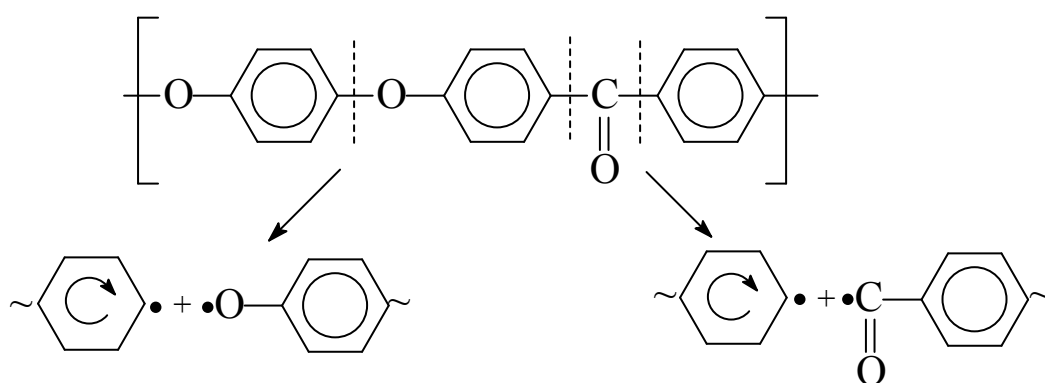
Наблюдаемые эффекты свидетельствуют о связывании стабилизатором активных атомов водорода, что снижает степень их участия в разрыве основной полимерной цепи. Это предположение подтверждается и снижением выделения CO:

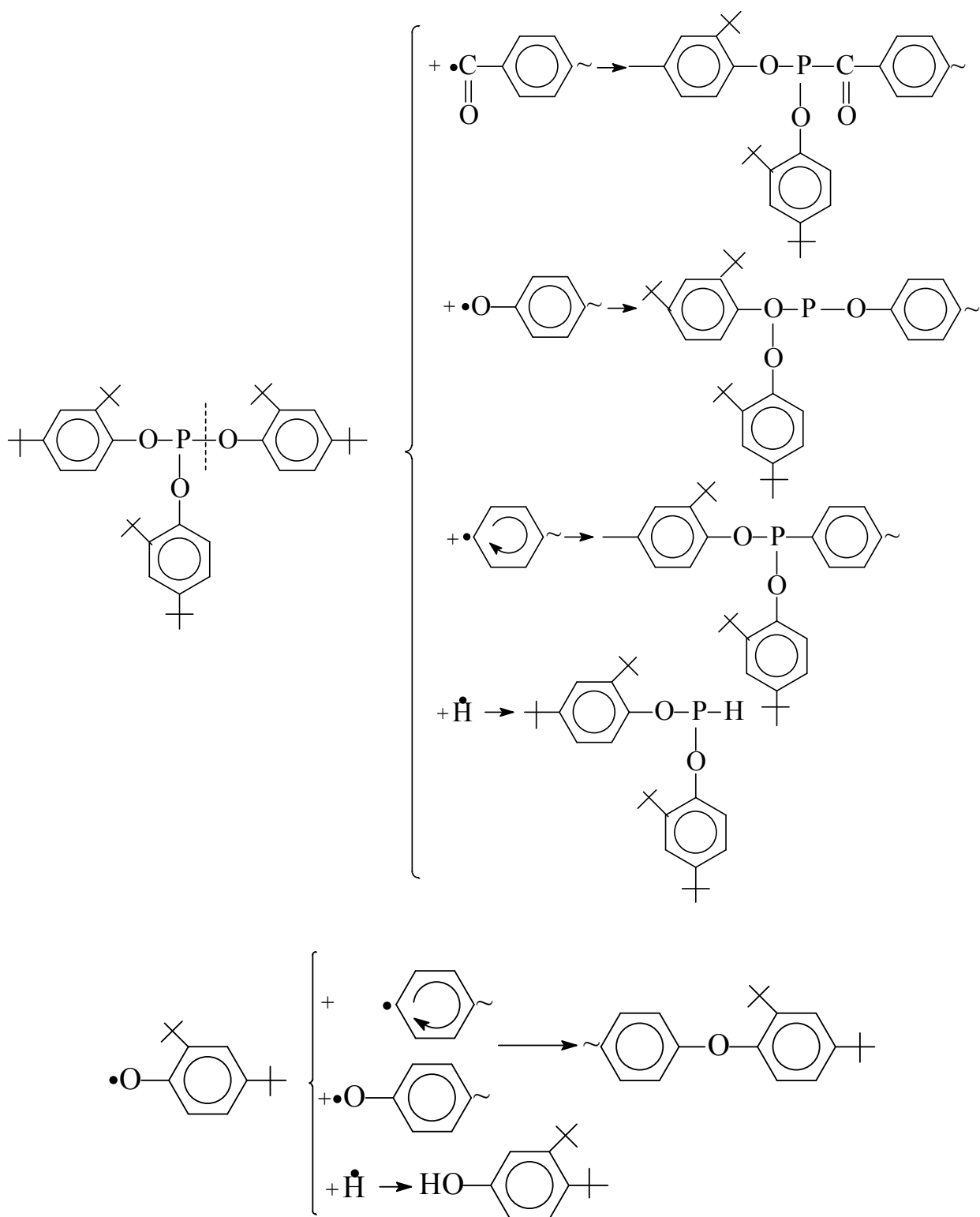




В целом эффективность работы стабилизаторов в инертной среде не так заметна, как в окислительной.

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



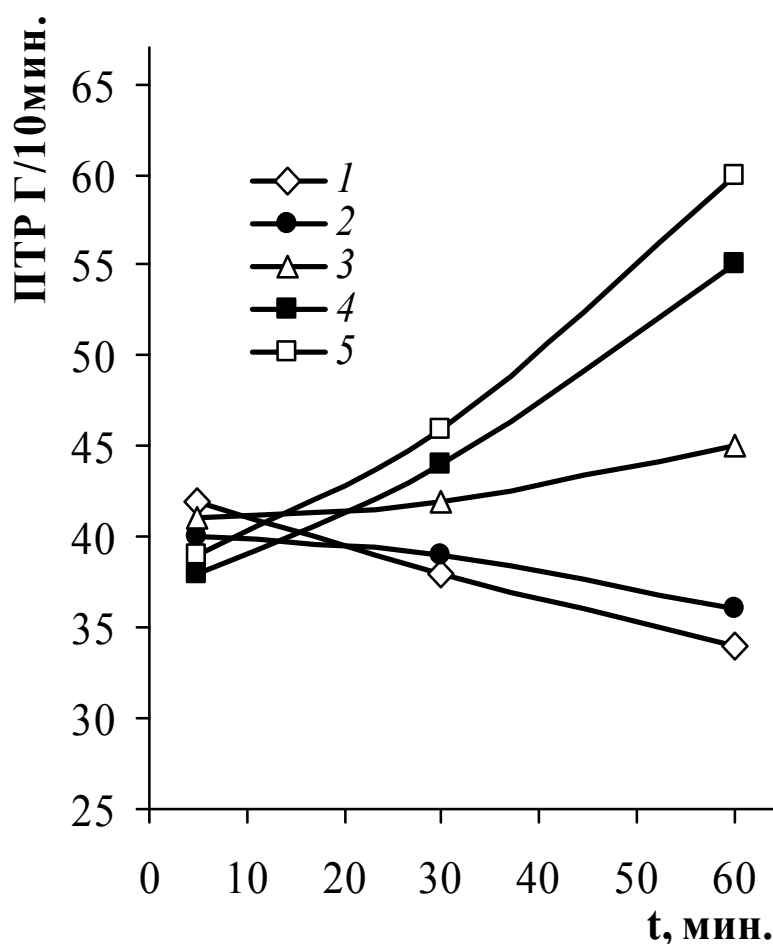


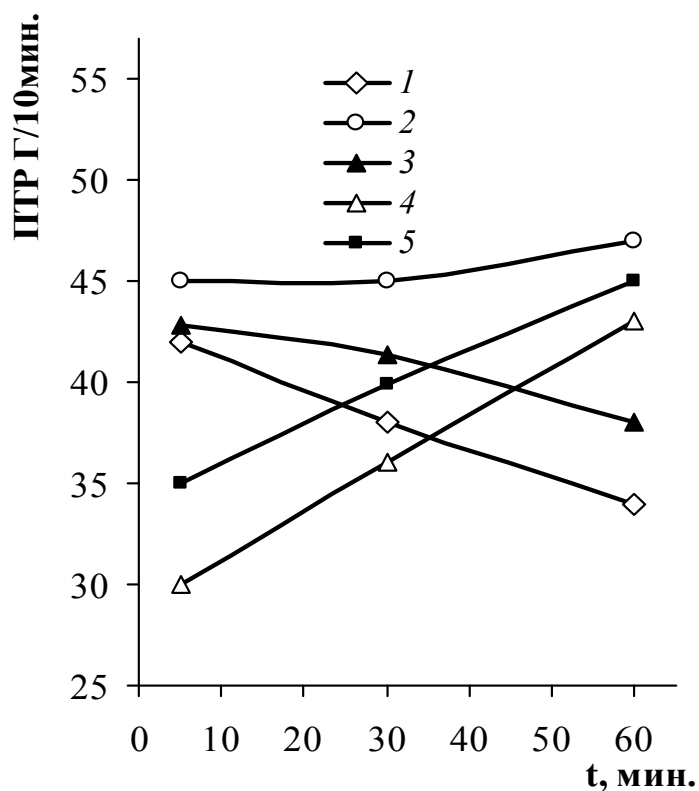
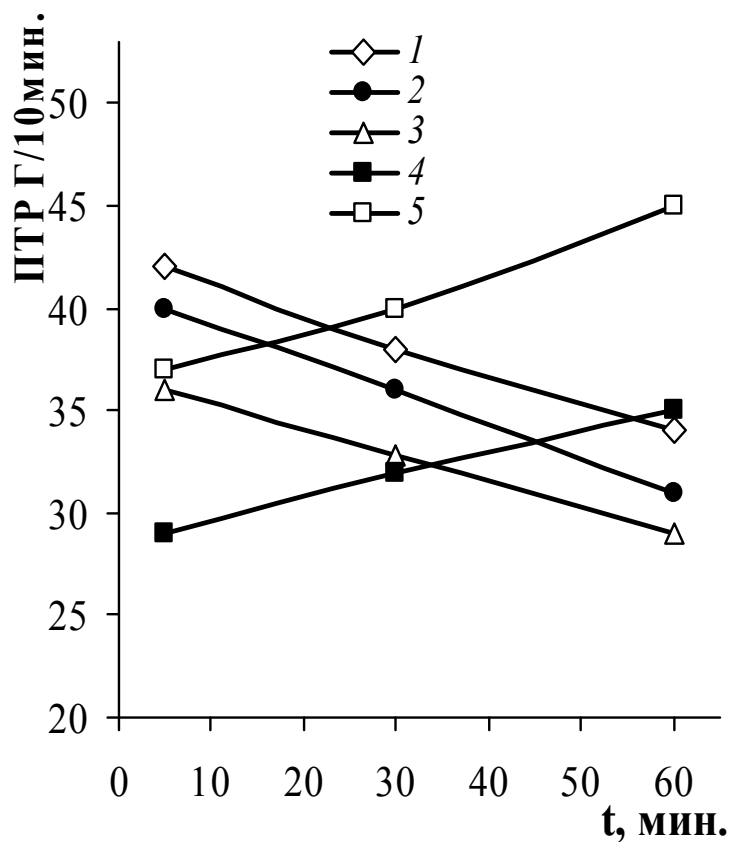
Выявленные закономерности показывают возможность сохранения структуры ПЭЭЖ в условиях его экструзионной переработки без риска ухудшения основных технологических и эксплуатационных характеристик.

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

Термостабильность образцов ПЭЭК с различным содержанием исследованных 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. 48).





В

Рисунок 48 – Влияние стабилизаторов Hostanox «P-EPQ» (а), Ethaphos 368 (б)

и Chinox 626 (в) на зависимость показателя текучести расплава образцов

ПЭЭК от времени экспозиции

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. 9).

Таблица 9 – 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

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

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 ниже:

Таблица 10 – 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 (рисунок 49). Как было указано выше, о процессах деструкции в ПЭЭК свидетельствует появление появлению полос поглощения карбонильной группы (C=O) в области 1540-1870  $\text{см}^{-1}$  и повышение интенсивности алифатических групп (в области 2854 и 2925  $\text{см}^{-1}$ ). 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  $\text{см}^{-1}$ , которые практически не заметны для исходного ПЭЭК. Как видно из рис. 49 глубина указанных пиков существенно снижается у ПЭЭК, стабилизированного 1 % Hostanox «P-EPQ», что подтверждает его эффективность.

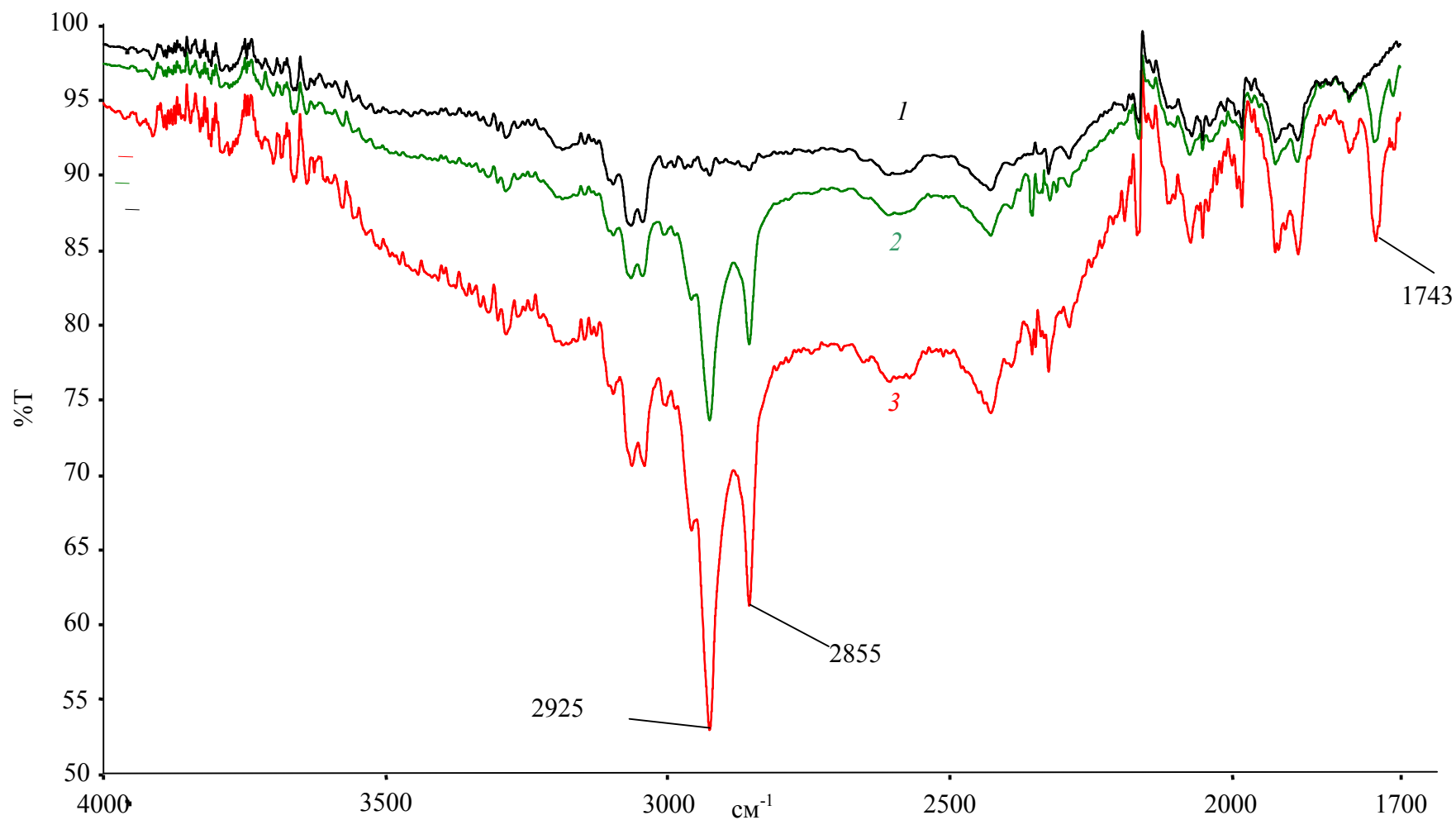


Рисунок 49 – ИК-спектры ПЭЭК и стабилизированных образцов. 1 – ПЭЭК до экспозиции в камере нагрева прибора ИИРТ; 2 – ПЭЭК после 30-минутной экспозиции в камере нагрева прибора ИИРТ; 3 – ПЭЭК+1 % Hostanox «P-EPQ» после 30-минутной экспозиции в камере нагрева прибора ИИРТ



Эффективность использованных стабилизаторов подтверждена физико-механическими характеристиками полученных образцов. Были измерены деформационно-прочностные характеристики исходного и стабилизированного ПЭЭК при трехточечном изгибе, одноосном растяжении и ударная вязкость в испытаниях по Изоду.

Таблица 11 – Исследование 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 11, 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 %.

Полученные результаты при рассмотрении совместно с результатами исследования реологических и вязкостных характеристик, позволяют сделать следующие предположения.

1. Использование фосфорсодержащего стабилизатора позволяет сохранить молекулярную массу полимера после воздействия тепловых нагрузок при экструзии (не уменьшается приведенная вязкость полимера).

2. Характер изменения со временем ПТР исходного и стабилизированного ПЭЭК позволяет сделать заключение, что стабилизатор существенно уменьшает степень сшивания полимера при одновременном сохранении его молекулярной массы.

3. Указанные эффекты проявляются и в результатах исследования поведения ПЭЭК в условиях высокоскоростного нагружения по Изоду. Увеличение ударной вязкости стабилизированного ПЭЭК обусловлено ростом вклада пластических деформаций в прочность полимера при ударе.

## 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 физико-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 экструзионной 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.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Барвинский, И.А. Справочник по литьевым термопластичным материалам / И.А.Барвинский, И.Е.Барвинская. – М.: 2018. – 265 с.
2. Eschbach, L. Nonresorbable polymers in bone surgery / L.Eschbach // Injury. – 2000. – V. 31. – № 4. – P. 22-27.
3. May, R. Polyetheretherketones. / R.May // In: H.F.Mark, N.M.Bikales, C.G.Overberger, G. Menges, J.I. Kroschwitz (Eds.). Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. – New York: JohnWiley and Sons, 1988. – P. 313-320.
4. Najeeb, S. Applications of polyetheretherketone (PEEK) in oral implantology and prosthodontics / S.Najeeb, M.S.Zafar, Z.Khurshid, F.Siddiqui // Journal of prosthodontic research. – 2016. – V. 60. – № 1. – P. 12-19.
5. Электронный ресурс: <http://www.victrex.com>.
6. Bassett, D.C. On crystallization phenomena in PEEK / D.C.Bassett, R.H.Olley, I.A.M.AlRaheil // Polymer. – 1988. – V. 29. – № 10. – P. 1745-1754.
7. Blundell, D.J. The crystal structure of poly(etherketone) copolymers / D.J.Blundell, V.Bayon // Polymer. – 1993. – V. 34. – № 7. – P. 1354-1360.
8. Jennings, B.E. Synthesis of poly(arylene sulfones) and poly(arylene ketones) by reactions involving substitution at aromatic nuclei / B.E.Jennings, M.E.B.Jones, J.B.Rose // J. Polym. Sci. Part C. – 1967. – V. 16. – № 2. – P. 715 -724.
9. Johnson, R.N. Poly (arylethers) by nucleophilic aromatic substitution. I. Synthesis and properties / R.N.Johnson, A.G.Farnham, R.A.Clendinning, W.F.Hale, C.N.Merriman // J. Polym. Sci. Part A-1. – 1967. – V. 5. – № 9. – P. 2375-2398.
10. Шапошникова, В.В. Синтез полиариленэфиркетонов с заданным комплексом ценных свойств. / В.В.Шапошникова. – Дисс. ... д.х.н. – М.: ИНЭОС РАН, 2013. – 376 с.
11. Kricheldorf, H.R. New polymersyntheses. 47. Synthesis of aromatic polyeth-

- ers from silylateddiphenols and activated dichloro-substituted aromatics / H.R.Kricheldorf, P.Jahnke // *Macromol. Chem.* – 1990. – V. 191. – № 9. – P. 2027-2035.
12. Салазкин, С.Н. Исследование в области кордовых полимеров / С.Н.Салазкин. – Дисс. ... д.х.н. – М.: ИНЭОС РАН, 1979. – 571 с.
  13. Брандукова, Н.Е. Реакции с йодистым самарием в химии полимеров / Н.Е.Брандукова. – Дисс. ... д.х.н. – М.: ИНЭОС РАН, 1992. – 354 с.
  14. Hergenrother, P.M. Poly(aryleneethers) from bis-1,3 and 1,4-(4-chlorobenzoyl)-benzene / P.M.Hergenrother, B.J.Jensen, S.J.Havens // *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc.* – 1985. – V. 26. – № 2. – P. 174-175.
  15. Bisphenol derivative: пат. 1414424 УК. Заявл. 1973. Оpubл. 1975.
  16. Percec, V. SNAr versus SRN1 in the synthesis of aromatic poly (ether ketone)s / V.Percec, R.S.Clough, P.L.Rinaldi // *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc.* – 1991. – V. 32. – № 1. – P. 353-354.
  17. Kricheldorf, H.R. New polymersyntheses: II. Preparation of aromatic poly(ether ketone)s from silylatedbisphenols / H.R.Kricheldorf, G.Bier // *Polymer.* – 1984. – V. 25. – № 8. – P. 1151-1156.
  18. Bisphenol derivative: Пат. 1414424 УК. Заявл. 1973. Оpubл. 1975.
  19. Attwood, T.E. Synthesis and properties of poly-aryletherketones / T.E.Attwood, P.C.Dawson, J.L.Freeman, L.R.J.Ной, J.B.Rose, P.A.Staniland // *Polymer Prepr. Am. Chem. Soc.* – 1979. – V. 20. – № 1. – P. 191-194.
  20. Шапошникова, В.В. Синтез и свойства ароматических поликетонов, полученных реакцией нуклеофильного замещения / В.В.Шапошникова. – Дисс. ... к.х.н. – М.: ИНЭОС РАН, 1993. – 141 с.
  21. Process for the production of aromatic polyethers. Ger. Offen DE3211421A1. Заявл. 1983; опубл. 1984.
  22. Radlmann, E. Eineneuesynthese von polyether-ketone / E.Radlmann, W.Schmidt, K.Nisch // *Macromol. Chem. Phys.* – 1969. – V. 130. – № 1. – P. 45-54.
  23. Wang, Z.Y. Synthesis of poly(aryleneether)s based on 9,9'-bis(3,5-diphenyl)-

- 4-hydroxyphenyl)-fluorine / Z.Y.Wang, A.S.Hay // J. Polym. Sci. Part A. – 1991. – V. 29. – № 7. – P. 1045-1052.
24. Fukawa, I. Tanabe T. Preparation of aromatic poly(etherketones) from an aromatic dihalide and sodium carbonate / I.Fukawa, T.Tanabe // Macromolecules. – 1991. – V. 24. – №. 13. – P. 3838-3844.
25. Zhang, Y. Synthesis and characterization of novel poly(aryletherketone)s with metallophthalocyanine pendant unit from a new bisphenol containing dicyanophenyl side group / Y.Zhang, X.Sun, Y.Niu, R.Xu, G.Wang, Z.Jian // Polymer. – 2006. V. 47. – № 5. – P. 1569-1574.
26. Lyle, G.D. Synthesis, Curing and physical behavior of maleimide-terminated poly(ether ketones) / G.D.Lyle, J.S.Senger, D.H.Chen, S.Kilic, S.D.Wu, D.K.Mohanty, J.E.McGrath // Polymer. – 1989. – V. 30. – P. 978.
27. Ayambem, A. Endgroup substituent effects on the rate/extent of network formation and adhesion for phenylethynyl-terminated poly(arylene ether sulfone) oligomers / A.Ayambem // Polymer. – 2000. – № 41. – P. 5109-5124.
28. Emel, Y. Toughening of Epoxy Resins by Amine Terminated Poly(arylene ether ketone) having Pendant Tertiary Butyl Groups / Y.Emel, Ö.Özdemir, Y.Tülay // Polymer Bulletin. – 2007. – Vol. 58. – P. 503-511.
29. Bender, T.P. The Synthesis of Poly(arylene ether)s in Solution at Pilot-Plant with Control over Molecular Weight and End-Group Composition / T.P.Bender, R.A.Burt, G.K.Hamer, C.De Visser, P.F.Smith, M.Saban, R.Org //Organic Process Research & Development. – 2002. – № 6. – P. 714-720.
30. Эммануэль, Н.М. Химическая физика старения и стабилизации полимеров / Н.М.Эммануэль, А.Л.Бучаченко. – М.: Наука, 1982. – 359 с.
31. Нейман М.Б. Старение и стабилизация полимеров / М.Б.Нейман. – М.: Наука, 1964. – 332 с.
32. Коварская, Б.М. Термическая стабильность гетероцепных полимеров / Б.М.Коварская, А. Б.Блюменфельд, И.И.Левантовская. – М.: Химия, 1977. – 264 с.
33. Барамбойм, Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений /

- Н.К.Барамбойм. – М.: Химия, 1978. – 384 с.
34. Грасси, Н. Химия процессов деструкции полимеров / Н.Грасси. – М.: Издательский центр «Издательство «ИЗДАТЕЛЬСТВО», 1959. – 252 с.
  35. Калинин, Э.Л. Прогрессивные технологии стабилизации полимерной продукции / Э.Л.Калинин, М.Б.Саковцева, И.В.Павлова, Д.Морат // Полимерные материалы. – 2008. – № 7. – С. 3-14.
  36. Crompton, T.R. Analysis of Polymers: An Introduction / T.R.Crompton // Oxford: Pergamon Press, 1989. – P. 213.
  37. ASTM E698-05: Standard Test Method for Arrhenius Kinetic Constants for Thermally Unstable Materials. – ASTM International, West Conshohocken, PA, USA. – 2004.
  38. Zhang, H. Fire-Safe Polymers and Polymer Composites / H.Zhang // US Department Of Transport. 2004. Report Number: DOT/FAA/AR-04/11.
  39. Galloway, J. Effect of Multiple Shear Histories on Rheological Behaviour And Devolatilisation of Poly (Ether Ether Ketone) / J.Galloway, R.Hoffmann, S.Bhatt // ANTEC. – 2007. – P. 3077.
  40. Nandan, B. Poly(Ether Ether Ketone)/Poly(Aryl Ether Sulphone) Blends: Thermal Degradation Behaviour / B.Nandan, L.D.Kandpal, G.N.Mathur // European Polymer Journal. – 2003. – V. 39. – P. 193-198.
  41. Tsai, C.J. A Study of Thermal Degradation of Poly(Aryl-Ether-Ether-Ketone) using Stepwise Pyrolysis/Gas Chromatography/Mass Spectrometry / C.J.Tsai, L.H.Perng, Y.C.Ling // Rapid Communications in Mass Spectrometry. – 1997. – V. 11. – P. 1987-1995.
  42. Day, M. The Thermal Degradation of Poly(Aryl Ether Ether Ketone) (PEEK) as Monitored by Pyrolysis-GC/MS and TG/MS / M.Day, J.D.Cooney, D.M.Wiles // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 1990. – V. 18. – P. 163-173.
  43. Hay, J.N. Thermal Decomposition of Poly(Aryl Ether Ketones) / J.N Hay, D.J.Kemmish // Polymer. – 1987. – V. 28. – P. 2047-2051.
  44. Perng, L.H. Mechanism and Kinetic Modelling of PEEK Pyrolysis by TG/MS



- / L.H.Perng, C.J.Tsai, Y.C.Ling // Polymer. – 1999. – V. 40. – P. 7321-7329.
45. Day, M. Thermal Degradation of Poly(Aryl-Ether-Ether-Ketone): Experimental Evaluation of Crosslinking Reactions / M.Day, D.Sally, D.M. Wiles // Journal of Applied Polymer Science. – 1990. – V. 40. – P.1615-1620.
46. Patel, P. Mechanism of Thermal Decomposition of Poly(Ether Ether Ketone) (PEEK) / P.Patel, T.R.Hull, R.W.McCabe, D.Flath, J.Grasmeder, and M.E. Percy. // Polym. Degrad. Stab. – 2010. – V. 95. – №. 5. – P. 709.
47. Patel, P. Investigation of the Fire Behaviour of PEEK based Polymers and Compounds / P.Patel // A thesis submitted in partial fulfilment for the requirements of the degree of Doctor of Philosophy. – New York: 2011. – 211 p.
48. Cole, K. C. Fourier Transform Infrared Spectroscopic Study Of Thermal Degradation In Films Of Poly(Ether Ether Ketone) / K.C.Cole, I.G.Casella // Thermochemica Acta. – 1992 – V. 211 – P. 209-228.
49. Гурвич Я.А., Химия и технология промежуточных продуктов, органических красителей и химикатов для полимерных материалов: учеб.пособие / Я.А.Гурвич, С.Т.Кумок. – М.: Высшая школа, 1974. – 327 с.
50. Ла Мантиа, Ф. Вторичная переработка пластмасс / Ф.Ла Мантиа. – СПб: Профессия, 2007. – 400 с.
51. Цвайфель, Х. Добавки к полимерам: справочник / Х.Цвайфель, Р.Д.Маер, М.Шиллер. – СПб.: Профессия, 2010. – 1144 с.
52. Грасси, Н. Деструкция и стабилизация полимеров / Н.Грасси, Дж.Скотт. – М.: Мир, 1988. – 246 с.
53. Шаов А.Х., Хацукова Р.Б., Теуважукова А.Н. Стабилизация полиэтилена высокой плотности металлическими солями циклогексилфосфоновой кислоты / А.Х.Шаов, Р.Б.Хацукова, А.Н.Теуважукова // Матер. 25 Ежегод. Междун. конф. и выставки "Композиционные материалы в промышленности". – Ялта: 2005. – С. 221-223.
54. Шаов, А.Х. Исследование стабилизирующих свойств органофосфонатов некоторых металлов по отношению к ПЭВП / А.Х.Шаов,

- А.Н.Бесланеева (Теуважукова) // Матер. V Междунар. научно-практ. конф. "Новые полимерные композиционные материалы". – Нальчик: 2009. – С. 238-242.
55. Балкизова, Л.Х. Исследование физико-механических и морфологических свойств составов на основе полиэтилена высокой плотности и циклогексилфосфоновой кислоты / Л.Х.Балкизова, А.Х.Шаов, Т.А.Борукаев, М.М.Бегретов // Матер. 30 Ежегод. Междун. конф. и выставки "Композиционные материалы в промышленности". – Ялта: 2010. – С. 420-423.
56. Ozden, S. Inhibition of Thermal Oxidation Destruction of PBT/HDPE Blends by Organic Compounds of Five-valent Phosphorus / S.Ozden, T.A.Borukaev, A.Kh.Shaov // J. Polymer Processing Society. – 2008. – V.23. – № 3. – P. 339-344.
57. Шаов, А.Х. Исследование термостабильности полиэтилена высокой плотности, содержащего фосфорорганические соединения, как инструмент мониторинга возможности рециклинга полимера / А.Х.Шаов, Р.А.Шетов, Э.В.Хакяшева, Ж.М.Моллаева, Р.Р.Шогенов, Р.А.Абрегов, И.З.Гажев // Известия КБГУ. – 2017. – Т. VII. – № 1. – С. 54-58.
58. Шаов, А.Х. Исследование изменения реологических свойств полиэтилена высокой плотности, стабилизированного гидроциклогексилфосфонатом трехвалентного железа, проведенного после термостарения / А.Х.Шаов, А.Н.Бесланеева, М.М.Бегретов, Л.Х.Балкизова, М.Х.Лигидов // Матер. 32 Ежегод. Междун. конф. "Композиционные материалы в промышленности". – Ялта: 2012. – С. 263-266.
59. Мурзаканова, М.М. Эффективные системы стабилизаторов для полиэтилена высокой плотности / М.М.Мурзаканова, Т.А.Борукаев, А.Х.Шаов, А.К.Микитаев // Материаловедение. – 2012. – №9. – С. 17-20.
60. Шаов, А.Х. Ароматические полиэфирсы, стабилизированные циклогексилфосфоновой кислотой и ее солями / А.Х.Шаов, Х.Х.Гурдалиев, Э.Х.Кодзокова // Вестник КБГУ. Серия Хим. науки. – Нальчик: 2003. – Вып. 5. – С. 135-138.

61. Шаов, А.Х. Стабилизация полимерных смесей на основе полибутилен-терефталата и полиэтилена высокой плотности / А.Х.Шаов, М.Х.Гаева, Т.А.Борукаев, Н.И.Машуков // Вестник КБГУ. Серия Хим. науки. – Нальчик: 2003. – Вып. 5. – С. 188-190.
62. Шаов, А.Х. Физико-механические свойства композиций на основе поликарбоната ПК-3 и бутоксифенилциклогексилфосфиновой кислоты с нанобъемными молекулами / А.Х.Шаов, М.М.Бегретов // Матер. II-ой Международной н/пконф. «Наноструктуры в полимерах и полимерные нанокompозиты». – Нальчик: КБГУ, 2009. – С.150-153.
63. Ozden, S. The Stabilization of Bisphenol-A Based Polycarbonate by Phosphine Oxide / S.Ozden, A.K.Shaov, A.M.Charaev. // J. Applied Polymer Science. – 2010. – V. 116. – P. 1475-1482.
64. Шаов, А.Х. Исследование физико-механических характеристик композиций на основе ароматических полиэфиров и циклогексилфосфиноксида / А.Х.Шаов, Л.Х.Балкизова, М.М.Бегретов, Р.А.Шетов // Матер. VI Междунар. н/п конференции «Новые полимерные композиционные материалы». – Нальчик: КБГУ, 2010. – С. 453-459.
65. Shaov, A.Kh. Research of physicomechanical and morphological properties of structures on the basis of polyethylene of high density and cyclohexylphosphonic acid / A.Kh.Shaov, R.A.Shetov, R.I.Tegaev // Material science synthesis, properties, applicators (Polymer yearbook. Volume 24). – New York: Nova Science Publishers, 2010. – P. 263-272.
66. Shaov, A.Kh. Investigation of physicochemical and morphological properties of structures based on HDPE and cyclohexylphosphonic acid / A.Kh.Shaov, R.A.Shetov, R.I.Tegaev, L.H.Balkizova, A.N.Beslaneeva // J. Balkan Tribological Association. – 2011. – V. 17. – № 2. – P. 230-239.
67. Friedrich, K. Recent advances in polymer composites' tribology / K.Friedrich, Z.Lu, A. M.Hager // Wear. – 1995. – V. 190. – № 2. – P. 139-144.
68. Ma, G. Preparation and properties of poly(ether ether ketone) composites reinforced by modified wollastonite grafting with different oligomers / G.Ma,

- X.G.Yue, S.L.Zhang, C.R.Rong, G.B. Wang // High Perform. Polym. – 2011. – V. 23. – № 2. – P. 160.
69. Zhu, X. L. Synthesis of poly(aryl ether ketone) copolymers containing adamantyl-substituted naphthalene rings / X.L.Zhu, S.L.Zhang, D.F.Ren, S.W.Guan, G.B.Wang, Z.H.Jiang // Chem. Res. Chinese Universities. – 2009. – V. 25. – № 2. – P. 261.
70. Li, X. J. Study of blends of linear poly (ether ether ketone) of high melt viscosity and hyperbranched poly (ether ether ketone) / X.J.Li, S.L.Zhang, H.Wang, C.F.Zhang, Z.H.Jiang // Polym. Int. – 2011. – V. 60. – P. 607.
71. Zhou, X.M. Effects of sequence distribution and physical aging on physical properties of PES/PEES random, block, and alternative copolymers / X.M.Zhou, Z.H.Jiang // Chem. Res. Chinese Universities. – 2006. – V. 22. – № 6. – P. 787.
72. Day, M. The thermal stability of poly (aryl-ether-ether-ketone) as assessed by thermogravimetry / M.Day, J.D.Cooney, D.M.Wiles // J. Appl. Polym. Sci. – 1989. – V. 38. – № 2. – P. 323.
73. Jonas, A.M. Synchrotron x-ray scattering studies of crystallization of poly (ether-ether-ketone) from the glass and structural changes during subsequent heating-cooling processes / A.M.Jonas, T.P.Russell, D.Y.Yoon // Macromolecules. – 1995. – V. 28. – P. 8491.
74. Fischer, O. Phosphorus polyester versus aluminiumphosphate in poly(butylene terephthalate) (PBT): Flame retardancy performance and mechanisms / O.Fischer, D.Pospiech, A.Korwitz, K.Sahre, L.Haufler, P.Friedel, D.Fischer, C.Harnisch, Y.Bykov, M.Doring // Polym. Degrad. Stab. – 2011. – V. 96. – P. 2198.
75. Ambrogi, V. Natural antioxidants for polypropylene stabilization / V.Ambrogi, P.Cerruti, C.Carfagna, M.Malinconico, V.Marturano, M.Perrotti, P.Persico // Polym. Degrad. Stab. – 2011. – V. 96. – P. 2152.
76. Li, L. Synthesis of sulfonated fluorenyl-containing PEEKK and its AMPH-

- POSS hybrid membranes / L.Li, B.J.Liu, S.Y Liu., Z.H.Jiang // Chem. J. Chinese Universities. – 2012. – V. 33. – № 6. – P. 1121.
77. Wang, Z. Preparation and behavior of sulfonated poly(arylene ether ketone sulfone)s/ZrO<sub>2</sub> composite proton exchange membranes / Z.Wang, H.C.Gao, C.J.Zhao, H.Chang, H.X.Zhang, H.Na // Chem. J. Chinese Universities. – 2011. – V. 32. – № 8. – P. 1884.
  78. Li, X.F. Preparation and properties of the POSS-containing composites as proton exchange membranes / X.F.Li, Y.Song, M.M.Guo, B.J.Liu, Z.H.Jiang // Chem. J. Chinese Universities. – 2011. – V. 32. – № 5. – P. 1022-1670.
  79. Li, X.F. Synthesis and properties of poly(aryl ether)s with pendent multi-sulfonic acid groups on side chain / X. F.Li, Y.Xing, H.D.Deng, J.H. Pang, Z.H.Jiang // Chem. J. Chinese Universities. – 2011. – V. 32. – № 5. – P. 1019.
  80. Guo, L. H. Isothermal crystallization kinetics of thermoplastic polyimide and poly(ether ether ketone) blends / L.H.Guo, X.Z.Fang, G.B.Wang, Z.W.Wu // Chem. J. Chinese Universities. – 2011. – V. 32. – № 12. – P. 2908-2915.
  81. Kriston, I. Melt stabilisation of Phillips type polyethylene, Part I: The role of phenolic and phosphorous antioxidants / I.Kriston, A.Orbán-Mester, G.Nagy, P.Staniek, E.Földes, B.Pukánszky // Polym. Degrad. Stab. – 2009. – V. 94. – № 4. – P. 719.
  82. Kriston, I. Melt stabilisation of Phillips type polyethylene, Part II: Correlation between additive consumption and polymer properties / I.Kriston, A.Orbán-Mester, G.Nagy, P.Staniek, E.Földes, B.Pukánszky // Polym. Degrad. Stab. – 2009. – V. 94. – № 9. – P. 1448.
  83. Földes E. Efficiency and mechanism of phosphorous antioxidants in Phillips type polyethylene / E.Földes, E.Maloschik, I.Kriston, P.Staniek, B.Pukánszky // Polym. Degrad. Stab. – 2006. – V. 91. – № 3. – P. 479.
  84. Pospisil, J. Influence of testing conditions on the performance and durability of polymer stabilisers in thermal oxidation / J.Pospisil, Z.Horak, J.Pilar, N.C.Billingham, H.Zweifel, S.Nespurek // Polym. Degrad. Stab. – 2003. – V. 82. – № 2. – P. 145.

85. Day, M. The thermal stability of poly (aryl-ether-ether-ketone) as assessed by thermogravimetry / M.Day, J.D.Cooney, D.M.Wiles // J. Appl. Polym. Sci. – 1989. – V. 38. – № 2. – P. 323.
86. Jonas, A.M. Synchrotron x-ray scattering studies of crystallization of poly (ether-ether-ketone) from the glass and structural changes during subsequent heating-cooling processes / A.M.Jonas, T.P.Russell, D.Y.Yoon // Macromolecules. – 1995. – V. 28. – P. 8491.
87. Dong, F.X. Radicals Generated from Thermally-Treated Poly (aryl-ether-ketone) Copolymers Containing 1, 5-Naphthalene Moieties Studied / F.X.Dong, Y.G.Zheng, Y.M.Niu, G.B.Wang, Z.H Jiang // Chinese Journal of Magnetic Resonance. – 2003. – V. 20. – № 4. – P. 343.
88. Zhou, Z. Evaluation of Stabilization Performances of Antioxidants in Poly(ether ether ketone) / Z.Zhou, F.Zhou, S.Zhang, J.Mu, X.Yue, G.Wang // Chem. Res. Chinese Universities. – 2012. – V. 28. – № 5. – P. 907-911.
89. Niu, Y. M. Synthesis and thermal crosslinking behavior of poly(aryl ether ketone)s containing 1,4-naphthalene moieties / Y.M.Niu, Y.H.Zhang, X.B.Chen, G.B.Wang, Z.H. Jiang // Chem. Res. Chinese Universities. – 2005. – V. 21. – № 1. – P. 109.
90. Potter, W. D. Mechano-chemical reactions of polymers. formation of free radicals in stressed rubber / W.D.Potter, G.Scott // Eur. Polym. J. – 1971. – V. 7. – № 5. – P. 489.
91. Robert, C. Rheological properties of silicon polymer networks: The influence of the crosslink density / C.Robert, A.Crespy, S.Basitide, J.M.Lopez-Cuesta, S.Kerboeuf, C.Artigue, E.Grard // J. Appl. Polym. Sci. – 2003. – V. 87. – № 7. – P. 115.
92. Park, M. Rheological behavior of low molecular weight polystyrene composites containing monodisperse crosslinked polystyrene beads / M.Park, R.Salovvey // Polym. Compos. – 1999. – V. 20. – № 4. – P. 534.
93. Zhou, Z. Effect of Antioxidants on the Stability of Poly (ether ether ketone) and the Investigation on the Effect Mechanism of the Antioxidants to Poly

- (ether ether ketone) / Z.Zhou, S.L.Zhang, J.X.Mu, Z.H.Jiang, G.B.Wang // J. Macromol. Sci. Part A. – 2012. – V. 49. – P. 571.
94. Шаббаев, А.С. Об ускоренном тестировании стабилизаторов для высоко-термостойких полимеров / А.С.Шаббаев, А.А.Жанситов, С.Ю.Хаширова // Матер. XV международной научно-практической конференции «Новые композиционные материалы». – Нальчик: 2019. – С. 406-409.
95. Shabaev, A.S. New Method of Investigation of Polysulfone Thermal Destruction. / A.S.Shabaev, A.A.Zhansitov, Zh.I.Kurdanova, S.Yu.Khashirova, A.K.Mikitaev // Polymer Science. Series B. – 2017. – V. 59. – № 2. – P. 216-224.
96. Shabaev, A.S. 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.
97. Шаббаев, А.С. Исследование закономерностей термоокислительных превращений нестабилизированного и стабилизированного полиэфирэфиркетона / А.С.Шаббаев, А.А.Жанситов, Э.В.Хакяшева, С.Ю.Хаширова // Высокомогл. соед. Б. – 2019. – Т. 61. – № 5. – С. 356-362.
98. Шаббаев, А.С. Исследования термической и термоокислительной деструкции ПЭЭК методом газовой хроматографии / А.С.Шаббаев, А.А.Жанситов, Л.Х.Кучменова, С.Ю.Хаширова // Материалы XIII международной научно-практической конференции «Новые композиционные материалы». – Нальчик: 2017. – С. 293-298.
99. Shabaev, A.S. Investigation of thermal and thermo-oxidative degradation of poly (ether etherketon) by gas chromatography / A.S.Shabaev, A.A.Zhansitov, Z.I.Kurdanova, L.K.Kushmenova, S.Y.Khashirova // Se pu. – V. 36. – P. 395-399.
100. Шаббаев, А.С. Сравнительные исследования термической деструкции полиэфиркетонов различного строения методом пиролитической газовой хроматографии / А.С.Шаббаев, А.А.Жанситов, М.Т.Башоров,

З.А.Локьяева, И.З.Чеченов, Е.В.Ржевская, А.А.Хаширов // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2017. – Т. VII. – № 2. – С. 64-69.

101. Хакаяшева, Э.В. Влияние режимов сушки ПЭЭК на его термическую стабильность / Э.В.Хакаяшева, А.С.Шабаев, С.Ю.Хаширова // Известия КБГУ. – 2018. – Т. 8 – № 3. – С. 68-72.



## ПРИЛОЖЕНИЕ

УТВЕРЖДАЮ

Зам. генерального директора

АО «Композит»

*А.Э. Дворецкий*  
«15» 2019 г.  


Справка

об использовании результатов кандидатской диссертационной работы  
Хакяшевой Элины Валерьевны

Настоящим подтверждается, что рецептуры композиционных материалов на основе полиэфирэфиркетона, разработанные с применением результатов диссертационной работы «Влияние некоторых фосфорсодержащих термостабилизаторов на термическую и термоокислительную деструкцию полиэфирэфиркетона», представленной Хакяшевой Э.В. на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 02.00.06 - высокомолекулярные соединения, использованы в АО «Композит» для изготовления крепежных деталей.

АО «Композит» отмечает практическую значимость результатов диссертации.

Начальник отдела 0241

*К.В. Михайловский*

К.В. Михайловский