

Молекулярно-массовые характеристики полиэфирэфиркетона (ПЭЭК): анализ условий определения

Molecular weight characteristics of polyetheretherketone (PEEK): analysis of determination conditions

*В.М. ГУРЕНЬКОВ, Н.Н. МОЛОТКОВА, И.М. ШЕЛОНИНА,
М.А. ПЕТРОВА, М.Ю. ГОРШКОВА, Т.Н. ПРУДСКОВА
V.M. GURENKOV, N.N. MOLOTKOVA, I.M. SHELONINA,
M.A. PETROVA, M.YU. GORSHKOVA, T.N. PRUDSKOVA*

Акционерное общество «Институт пластмасс имени Г.С. Петрова» (АО «Институт пластмасс»), Москва, Россия
Joint-Stock Company "Institute of Plastics named after G.S. Petrov", Moscow, Russia
tnprudskova@instplast.ru

Полиэфирэфиркетон (ПЭЭК), обладающий высокой стойкостью к действию агрессивных сред, излучениям различной природы, находит широкое применение в различных отраслях промышленности. Вместе с этим информация о молекулярно-массовых характеристиках ПЭЭК, необходимая для создания на его основе полимерных материалов с заданными свойствами, крайне ограничена. Определение этих характеристик затруднено практически полной нерастворимостью ПЭЭК в органических растворителях. Работа посвящена анализу возможности применения методов вискозиметрии, определения индекса текучести расплава и гель-проникающей хроматографии для оценки молекулярно-массовых характеристик ПЭЭК. В качестве альтернативного подхода рассмотрено проведение предварительной модификации полимера для перевода его в растворимое состояние. Предложены условия анализа сульфированного ПЭЭК методом гель-проникающей хроматографии; определены значения молекулярных масс для образцов производства АО «Институт пластмасс» и коммерческого образца Victrex 150G. Хорошее совпадение данных ГПХ с результатами определения показателя текучести расплава полимера позволяет рассматривать последний в качестве экспресс-метода оценки ММХ полимера.

Ключевые слова: полиэфирэфиркетон, молекулярно-массовые характеристики, полиэлектролиты, ИК-Фурье спектроскопия, гель-проникающая хроматография, вискозиметрия, показатель текучести расплава

Polyetheretherketone (PEEK), which is highly resistant to aggressive media and various types of radiation, is widely used in various industries. At the same time, the information on the molecular weight characteristics of PEEK, which is necessary for the creation of polymer materials with specified properties, is quite limited. Determination of these characteristics is complicated by the almost complete insolubility of PEEK in organic solvents. The work is devoted to the analysis of the applicability of viscometry, determination of the melt flow index and gel permeation chromatography (GPC) for assessing the molecular weight characteristics of PEEK. The preliminary modification of the polymer to transform it into a soluble state has been considered as an alternative approach. A GPC-method of the determination of molecular mass of sulfonated PEEK has been developed. The values of average molecular weights for samples produced by Petrov Institute of Plastics and a commercial sample Victrex 150G were determined. Good agreement of the GPC data with the results of determining the melt flow index of the polymer makes it possible to consider the latter as an express method for assessing the molecular weight of a polymer.

Keywords: polyetheretherketone, sulfonated PEEK, molecular mass determination, size exclusion chromatography, viscometry, FTIR, melt flow index

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-11-12-3-6

Введение

Уникальные свойства ПЭЭК определяются в первую очередь его структурой, обуславливающей кристалличность этого полимера. Вместе с тем известно, что комплекс эксплуатационных свойств полимерных материалов, помимо структуры полимера, определяется и его физико-химическими свойствами, в частности, молекулярно-массовыми характеристиками (ММХ) – молекулярными массами и молекулярно-массовым распределением. Очевидно, что для создания материала с заданными свойствами, а также для выбора условий переработки полимера необходимо располагать информацией о его ММХ. Однако до настоящего времени коммерчески доступные образцы ПЭЭК, например, Victrex T[®], характеризуются лишь значениями вязкости расплава. Основные физико-химические методы определения молекулярно-массовых характеристик полимеров, такие как вискозиметрия, светорассеяние, скоростная седиментация, гель-проникающая хроматография (ГПХ), применимы для растворов полимеров. Высокая химическая инертность

ПЭЭК существенно затрудняет исследование этого полимера в растворах, поскольку при комнатной температуре полимер растворяется лишь в некоторых концентрированных кислотах – серной, плавиковой. При длительной выдержке ПЭЭК в смесях ароматических растворителей при повышенных температурах удается перевести полимер в растворимое состояние. При достижении температуры плавления ПЭЭК способен растворяться в дифенилсульфоне, бензофеноне [1]. Выбор растворителя особенно важен при исследовании ММХ полимеров методом ГПХ. В этом случае к растворителям предъявляются дополнительные требования: они должны быть совместимы с материалом сорбентов разделительных колонок и не вызывать их разрушения, не приводить к коррозии оборудования. Информация об исследовании ПЭЭК методом ГПХ крайне ограничена и практически исчерпывается работой [2], в которой описано определение ММХ в смеси ароматических растворителей – фенола с 1,2,4 трихлорбензолом. Для подтверждения корректности данных ГПХ молекулярные массы образцов ПЭЭК были

также определены методами светорассеяния и вискозиметрии. Однако значения молекулярных масс ПЭЭК, полученные методом ГПХ и из данных светорассеяния, существенно различались (более чем на 20%). К недостаткам предложенного метода относится необходимость выдерживать растворы для полного растворения полимера при температуре кипения смеси растворителей 183°C.

Кроме того, смесь растворителей была нестабильна при температурах анализа, поэтому необходимо было использовать специальную стабилизирующую добавку. Перечисленные обстоятельства крайне осложняют выполнение анализа и могут приводить к искажению результатов.

Альтернативным подходом представляется получение растворимых производных ПЭЭК. Например, сульфирование ПЭЭК обеспечивает получение производных этого полимера, растворимых в N-метилпирролидоне (N-МП), диметилсульфоксиде, диметилформамиде при комнатной температуре [3]. В работах [3–4] описано определение молекулярных масс сульфированных производных ПЭЭК методом ГПХ. Анализ сульфированных образцов ПЭЭК проводили в N-МП при комнатной температуре на колонках, заполненных сшитым дивинил-бензольным гелем (Shodex columns, Showa Denko, ref. AD 80 M/S). Отмечалось нежелательное взаимодействие образцов с сорбентом, в результате которого макромолекулы исключались из колонки без разделения. Для подавления этого эффекта в растворитель вводили бромид лития. Авторы определили константы уравнения Марка–Хаувинка–Сакурады для сульфированного ПЭЭК в выбранном растворителе и получили хорошее совпадение значений молекулярных масс, рассчитанных из универсальной калибровки и калибровки по стандартным образцам полиметилметакрилата. Однако для достижения полного растворения полимера, помимо длительной выдержки в растворителе (в течение 12 часов) при интенсивном перемешивании, образцы было необходимо прогревать при 80°C, при этом ГПХ-анализ растворов проводился при комнатной температуре. Такое понижение температуры может приводить к частичной потере растворимости высокомолекулярных фракций образцов. Кроме того, высокая вязкость N-МП при температуре анализа не позволяла использовать скорости потока выше 0,5 мл/мин, что значительно увеличивало время анализа и создавало дополнительную нагрузку на насосы. Несмотря на то, что авторами предложен способ решения задачи определения ММХ ПЭЭК, указанные выше недостатки не позволяют считать разработанный ими метод приемлемым для получения корректных результатов. Таким образом, поиск оптимальных условий анализа ММХ ПЭЭК остается актуальной задачей. Цель работы заключалась в оценке применимости методов вискозиметрии и определения показателя текучести расплава для определения ММХ ПЭЭК и разработки эффективного метода ГПХ-анализа ПЭЭК.

Материалы и методы исследования

Анализировали образцы ПЭЭК, полученные по методике [5] в АО «Институт пластмасс», различающиеся по молекулярным массам согласно данным вискозиметрии, а также коммерческий образец Victrex 150G, вязкость расплава которого (по данным фирмы) составляла 130 Па·с.

Сульфирование проводили по методике [3]. Образцы растворяли в серной кислоте с плотностью не ниже 1,8355 г/см³ и выдерживали при температуре 40°C 1–2 дня. После чего продукт реакции высаждали в избыток дистиллированной воды; отделяли выпавший осадок с помощью центрифугирования (15 мин, 3000 об/мин). Для нейтрализации кислоты добавляли некоторое количество щелочи, отделяли осадок на центрифуге, промывали до нейтральных значений pH, повторяя циклы промывки–выделения. Отмытый осадок высушивали до постоянной массы.

Вискозиметрия: в качестве растворителя использовали концентрированную серную кислоту с различной плотностью: 1,827 г/см³ (92,8%) и 1,8355 г/см³ (96,0%) при 25°C. Концентрация раствора ПЭЭК составляла 1 г/дл, растворение проводили при температуре 40°C в течение 3–4 ч, определение – при температуре 25°C с помощью вискозиметра ВПЖ-2 с диаметром капилляра 0,99 мм.

Гель-проникающая хроматография (ГПХ): высокотемпературный хроматограф GPCV 2000 (Waters, США); рефрактометрический детектор, колонка Styrogel HT 6 E 7,8×300 мм; растворитель

N-метилпирролидон без и с добавкой бромида лития; скорость потока 1 мл/мин, температура 80°C. Концентрация образцов составляла 1 мг/мл. Калибровку системы проводили по полистирольным стандартам.

Определение показателя текучести расплава образцов проводили на пластометре Ceast Quik Index по методике ГОСТ 11645 при температуре 380°C и нагрузке 5 кг.

ИК-Фурье спектроскопия: спектрофотометр фирмы PerkinElmer (США) модель Spectrum One, снабженный приставкой UATR этой же фирмы с кристаллом Di/ZnSe с однократным отражением. Спектры образцов обрабатывали с помощью программы Spectrum v 5.3.0. с коррекцией базовой линии и приведением к единой шкале.

Результаты и обсуждение

Среди традиционных методов определения ММХ полимеров наиболее доступным является метод вискозиметрии, поскольку в этом случае не используется сложное оборудование, а для получения результатов не требуется много времени. Растворимость ПЭЭК в концентрированной серной кислоте делает возможным определение его молекулярной массы этим методом. Однако, как показали наши исследования, результаты вискозиметрии существенным образом зависят от условий проведения анализа – свойств растворителя, способа приготовления растворов и времени их хранения. Основной характеристикой растворителя – серной кислоты, критической для определения вязкости ПЭЭК, является ее плотность, т.е. содержание воды в ней. Значения вязкости для образца, растворенного в серной кислоте с разными значениями плотности, приведенные в таблице 1, показывают, что содержание воды в кислоте существенным образом влияет на результаты. Так, содержание воды более 4% масс., что соответствует плотности кислоты ниже 1,835 г/дл при 20°C (1,828 г/дл при 25°C), приводит к снижению значений вязкости растворов более чем в 2 раза. По-видимому, увеличение содержания в растворителе воды, которая является осадителем для ПЭЭК, приводит к частичному фракционированию образца – потере растворимости высокомолекулярными фракциями полимера, что проявляется в снижении значений вязкости растворов.

Таблица 1. Зависимость величин числа вязкости растворов ПЭЭК от плотности серной кислоты.

Плотность серной кислоты, г/см ³	Число вязкости, дл/г
1,827	0,4
1,8355	1,08

Помимо плотности, на значение вязкости раствора оказывает влияние содержание в образце остаточного растворителя – дифенилсульфона. Для оценки влияния этого параметра проводили экстракцию образцов ацетоном для удаления остаточного растворителя, определяли значение вязкости и сравнивали полученные значения с результатами для образцов до экстракции (таблица 2).

Таблица 2. Зависимость значений числа вязкости от содержания остаточного растворителя в образце.

Образец	Число вязкости, дл/г
до экстракции	0,97
после экстракции	1,08

Как видно из данных таблицы 2, значение вязкости образцов после проведения экстракции несколько возрастает, однако влияние этого параметра не столь значительно.

Еще одним фактором, оказывающим влияние на результаты определения вязкости, является время растворения образцов. Известно, что длительная выдержка полимера в концентрированной серной кислоте может сопровождаться его сульфированием [3], т.е. приводить к возникновению гетерогенности образца по составу.

Таким образом, для получения достоверных данных методом вискозиметрии необходимо строго контролировать концентрацию серной кислоты, содержание остаточного растворителя – дифенилсульфона в образцах, время растворения образцов, вследствие чего существенно осложняется получение результатов.

Как было упомянуто выше, сульфирование ПЭЭК позволяет получать образцы, растворимые в органических растворителях при комнатных температурах [3]. Поэтому нами было проведено

исследование возможности применения такого подхода для определения ММХ ПЭЭК. Для этого образцы ПЭЭК, различающиеся по молекулярным массам (согласно данным вискозиметрии и метода ПТР), обрабатывали концентрированной серной кислотой, как описано в методической части. Структура исходных образцов и образцов после сульфирования была изучена методом ИК-Фурье спектроскопии.

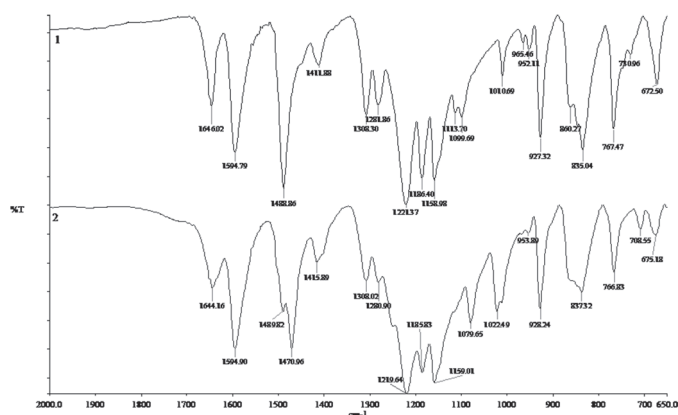


Рис. 1. ИК-Фурье спектры образцов ПЭЭК: 1 – исходный, 2 – после проведения сульфирования.

На рис. 1 приведены ИК-спектры исходного и сульфированного образцов ПЭЭК. Как видно, в спектре сульфированного образца появляются новые полосы поглощения, характерные для сульфогрупп при 1180 и 1120 см^{-1} (асимметричные и симметричные колебания групп соответственно) и отвечающие валентным колебаниям S–O-групп при 708 см^{-1} . Для оценки прохождения модификации ПЭЭК серной кислотой наиболее показательное поведение полосы поглощения бензольного кольца в области 1525–1475 см^{-1} , которое зависит от положения заместителей.

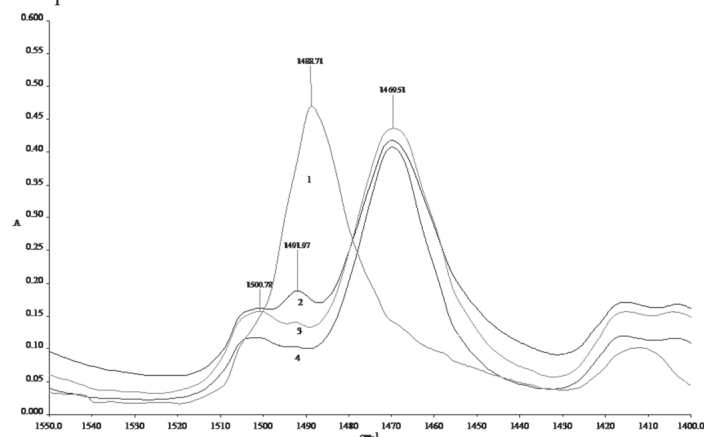


Рис. 2. ИК-Фурье спектры образцов в области 1525–1475 см^{-1} : 1 – исходного образца IP1 и образцов после сульфирования: 2 – образец IP1; 3 – образец IB12; 4 – образец G150.

На рис. 2 приведены ИК-спектры исследуемых образцов в области 1550–1400 см^{-1} . Полоса в области 1490 см^{-1} в спектре исходного образца в результате сульфирования смещается до 1470 см^{-1} . Известно [6], что эта частота поглощения проявляется у п-замещенных ароматических соединений, а смещение исходной полосы 1490 см^{-1} в сторону низких частот связано с 1, 2, 4 замещением. Это подтверждается появлением в спектре сульфированных образцов полосы 860 см^{-1} , также характерной для 1, 2, 4 замещенного бензольного кольца [7]. Сравнение спектров, приведенных на рис. 2, показывает, что в образцах IB12 и G150 полоса 1490 см^{-1} смещается полностью, а в спектре образца IP1 лишь частично. Для количественной оценки полноты протекания сульфирования рассчитывали относительные интенсивности полос 1490 и 1470 см^{-1} , приведенные в таблице 3. В качестве внутреннего стандарта была выбрана полоса 1594 см^{-1} , характерная для колебания бензольного кольца, интенсивность и частота которой не меняется при сульфировании.

Данные, приведенные в таблице, позволяют заключить, что сульфирование в образцах IB12 и G150 прошло практически полностью, а в образце IP1 частично, что, по-видимому, зависит от мо-

лекулярной массы образца ПЭЭК. Заметим, что по данным работы [3] для проведения сульфирования было достаточно 1 часа, однако авторы не проводили количественной оценки этого процесса.

Таблица 3. Значения относительных интенсивностей полос 1490 и 1470 см^{-1} в спектрах сульфированных образцов.

Образец	D _{1490/1594} исходный	D _{1470/1594} сульфирован	D _{1470/1490}
P1	1,58	1,41	0,89
IB12	1,51	1,49	0,99
G150	1,50	1,58	1,05

Анализ ММХ сульфированных образцов ГПХ

Определение ММХ сульфированных образцов проводили методом ГПХ в N-метилпирролидоне при температуре 80°C. Выбор температуры анализа объясняется тем, что этот растворитель при комнатной температуре имеет достаточно высокую вязкость, повышение температуры до 80°C позволяет существенно снизить ее. Кроме того, по данным работы [10], именно эта температура необходима для обеспечения полного растворения сульфированных образцов ПЭЭК. При сульфировании в звено полимера вводится полярная группа, в результате чего полимер приобретает свойства полиэлектролита. Известно, что для разбавленных растворов полиэлектролитов характерно проявление полиэлектролитного эффекта, проявляющегося в увеличении гидродинамических размеров макромолекул в результате отталкивания заряженных групп [8]. Это приводит к искажению результатов определения ММХ полимеров растворными методами. Для получения корректных данных необходимо определить условия анализа, обеспечивающие подавление этого эффекта. Обычным приемом, позволяющим устранить нежелательное разворачивание макромолекул, возникающее за счет отталкивания заряженных сульфогрупп, является введение в растворитель низкомолекулярных солей [8]. Необходимую концентрацию соли определяли по данным вискозиметрии, поскольку этот метод позволяет выявить проявление полиэлектролитного эффекта, выраженного в аномальном росте значений вязкости растворов полиэлектролитов при уменьшении их концентрации в растворе, а также оценить влияние соли на этот эффект. На рис. 3 приведены зависимости приведенной вязкости растворов образца сульфированного ПЭЭК в N-MP, не содержащем соли, и в растворах с различными концентрациями LiBr.

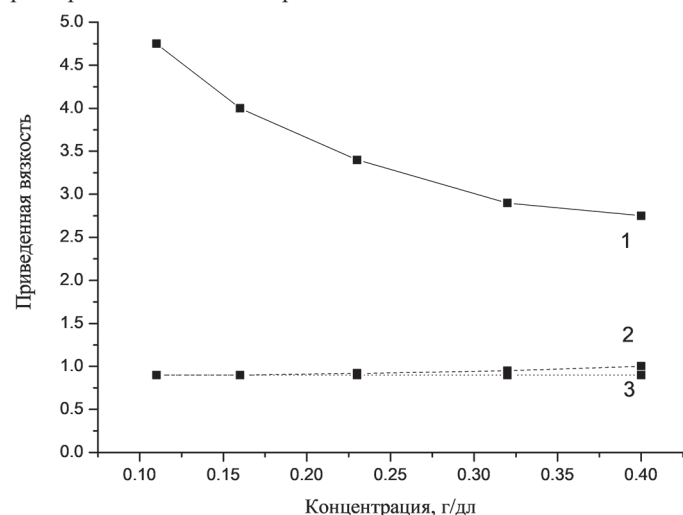


Рис. 3. Зависимость приведенной вязкости сульфированного ПЭЭК от его концентрации в растворах N-метилпирролидона: 1 – растворы без соли; растворы с разными концентрациями LiBr: 2 – 0,1 М; 3 – 0,15 М.

Зависимость приведенной вязкости от концентрации полимера для растворов, не содержащих соль, демонстрирует проявление полиэлектролитного эффекта. При введении в растворы 0,1 М LiBr роста значений вязкости при уменьшении концентрации полимера не наблюдается. Дальнейшее увеличение содержания соли практически не оказывает влияния на вид кривых, то есть концентрация соли 0,1 М оказывается достаточной для подавления отталкивания заряженных групп.

Анализ сульфированных образцов ПЭЭК методом ГПХ проводили, используя в качестве элюента и растворителя N-метилпирроли-

Таблица 4. ММХ сульфированных образцов ПЭЭК по данным ГПХ.

Образец	ММХ образцов							
	N-MP				N-MP + 0,1 M LiBr			
	Mn	Mw	P	Mz	Mn	Mw	P	Mz
P1	73250	163160	2,28	310700	45650	118200	2,59	235000
1B12	63600	114900	1,83	286500	37000	81300	2,19	154350
150G	55600	94600	1,70	149000	35600	70700	1,98	124000

дон, содержащий 0,1 M LiBr. Растворы образцов выдерживали при температуре 80°C для достижения полного растворения полимера.

На рис. 4 приведены хроматограммы образца 150 G, полученные в растворителе, не содержащем соль, и с добавкой 0,1 M LiBr.

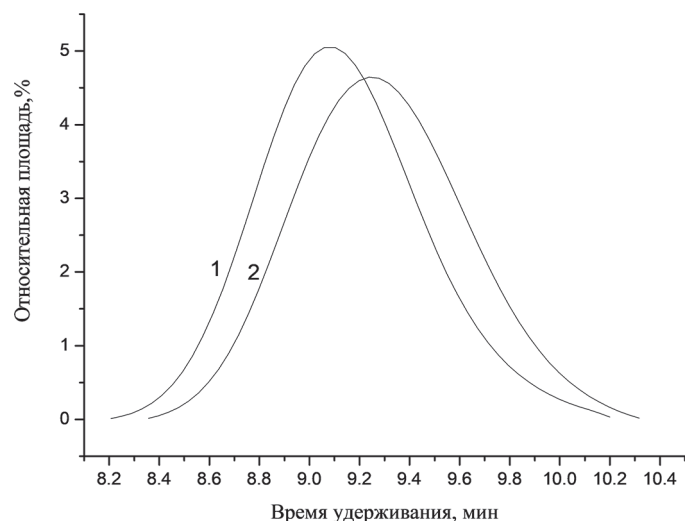


Рис. 4. Хроматограммы образца сульфированного ПЭЭК, полученные при использовании различных элюентов: 1 – N-метилпирролидон без соли; 2 – N-метилпирролидон с добавкой 0,1 M LiBr.

Видно, что введение соли приводит к сдвигу хроматограммы в область больших времен удерживания, т.е. уменьшению гидродинамических размеров макромолекул. В таблице 4 приведены данные о ММХ образцов ПЭЭК, рассчитанные по калибровочной кривой, полученной для набора стандартов полистирола, различающихся по молекулярным массам.

Уменьшение значений средних молекулярных масс, так же, как и смещение положения хроматограмм, позволяет заключить, что введение низкомолекулярной соли обеспечивает экранирование заряженных сульфогрупп, то есть подавление полиэлектролитного эффекта, что и обеспечивает получение корректных результатов. Анализ данных, приведенных в таблице, показывает, что, изменяя условия синтеза, можно регулировать молекулярные массы образцов ПЭЭК и получать образцы со значениями ММХ, близкими к коммерческому образцу Victrex 150G.

Таким образом, установлено, что сульфирование ПЭЭК обеспечивает возможность определения его ММХ методом ГПХ в достаточно мягких условиях: при температуре 80°C с использованием в качестве растворителя N-MP. Введение 0,1 M LiBr обеспечивает подавление полиэлектролитного эффекта и, таким образом, получение корректных результатов. Однако необходимость проведения сульфирования и последующих стадий отмывки, сушки образцов осложняет выполнение анализа и увеличивает время его проведения.

Таблица 5. Значения индекса текучести расплава и числа вязкости исходных образцов ПЭЭК и ММХ сульфированных образцов.

Образец	ПТР, г/10 мин	Число вязкости, дл/г	Молекулярно-массовые характеристики образцов			
			Mn	Mw	P	Mz
P1	3	1,16	45650	118200	2,59	235000
1B12	98	0,82	37000	80000	2,18	154350
150G	120	0,76	35600	70700	1,98	124000
1B11	209	0,34	28800	68000	2,3	121500

В качестве экспресс-анализа ММХ ПЭЭК был использован метод определения показателя текучести расплава. При этом не тре-

буется перевода полимера в раствор, что позволяет быстро оценить реологическое поведение и, косвенно, молекулярную массу. Результаты определения показателя текучести расплава (ПТР) образцов ПЭЭК, различающихся по молекулярным массам, приведены в таблице 5 в сравнении с данными метода ГПХ для сульфированных образцов ПЭЭК.

Значение ПТР является косвенным показателем молекулярной массы, при этом высокие значения индекса расплава соответствуют низкой молекулярной массе. Индекс текучести расплава обратно пропорционален вязкости расплава, а, поскольку зависимость, связывающая значения молекулярных масс и вязкости расплава, является степенной функцией [9], можно считать, что получено хорошее совпадение данных методов ПТР и ГПХ.

Заключение

В результате проведенных исследований определены критические параметры, ограничивающие применение метода вискозиметрии для определения ММХ ПЭЭК.

Показано, что для определения ММХ ПЭЭК в растворах необходимо проведение сульфирования полимера, обеспечивающее достижение растворимости полимера в органических растворителях. Структура сульфированных образцов и полнота проведения модификации подтверждена методом ИК-Фурье спектроскопии. Разработан метод ГПХ анализа ММХ сульфированных образцов ПЭЭК, показано, что применение в качестве растворителя/элюента N-метилпирролидона, содержащего 0,1 M LiBr, и проведение анализа при температуре 80°C обеспечивает получение корректных результатов. Хорошее совпадение данных ГПХ и метода определения показателя текучести расплава позволяет рассматривать последний в качестве экспресс-метода для оценки свойств ПЭЭК.

Литература

1. J. Devaux, D. Delimoy, D. Daoust, R. Legras, J.P. Mercier, C. Strazielle, E. Nield / On the molecular weight determination of a poly(aryl-ether-ether-ketone) (PEEK) // Polymer – 1985 – V. 26 – P. 1994–2000.
2. D. Daoust, J. Devaux, P. Godard, A. Jonas, R. Legras // in Advanced Thermoplastics and Their Characterization and Processing Ed. H.H. Kausch, Munich: Carl Hanser Verlag, 1992, Ch. 1, P. 3–56.
3. D. Daoust, D. Godard, J. Devaux, R. Legras, C. Strazielle / Chemical modification of poly(aryl-ether-ether-ketone) for size exclusion chromatography at room temperature: 1. Absolute molecular mass determination for sulfonated PEEK // Polymer – 1994 – V. 35 – P. 5491–5497.
4. D. Daoust, D. Godard, J. Devaux, R. Legras, C. Strazielle / Chemical modification of poly(aryl-ether-ether-ketone) for size exclusion chromatography at room temperature: 2. In the reliability of the derivatization procedure for PEEK (PEEK) molecular mass determination – application to PEEK-carbon fibre composite // Polymer – 1994 – V. 35 – P. 5498–5503.
5. Пат. 2673242 Рос. Федерация. Способ получения полиэфиркетона; заявл. 27.06.18; опублик. 23.11.18.
6. Белаи П. // Инфракрасные спектры сложных молекул – М.: Издательство Иностранной литературы, 1963 – 590 С.
7. Никаниси К. // Инфракрасные спектры и строение органических соединений – М.: Мир, 1964 – 216 С.
8. Энциклопедия полимеров, Т. 3, стр. 89–101 – М.: Советская энциклопедия, 1977 – 1150 С.
9. Калинин Э.Л., Саковцева М.Б. / Свойства и переработка термoplastов – Ленинград: Химия, 1983 – 288 С.