

# Подходы к стабилизации термостойких полимеров на примере полифениленсульфида и полимерных композиционных материалов на его основе

## Approaches to stabilization of heat-resistant polymers by the example of polyphenylene sulfide and polymer composite materials based on it

*B.B. БИТТ<sup>1</sup>, E.B. КАЛУГИНА<sup>1</sup>, М.Л. КАЦЕВМАН<sup>2</sup>, А.В. САМОЯДОВ<sup>3</sup>*

*V.V. BITT<sup>1</sup>, E.V. KALUGINA<sup>1</sup>, M.L. KATSEVMAN<sup>2</sup>, A.V. SAMORYADOV<sup>3</sup>*

<sup>1</sup> ООО «Группа ПОЛИПЛАСТИК», Москва, Россия

<sup>2</sup> ООО «НПП «ПОЛИПЛАСТИК», Москва, Россия

<sup>3</sup> ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме РАН (МЦАИ РАН), Москва, Россия

<sup>1</sup> POLYPLASTIC Group, Moscow, Russia

<sup>2</sup> R&P POLYPLASTIC, Moscow, Russia

<sup>3</sup> Interdepartmental Center for Analytical Research in Physics, Chemistry and Biology at the Presidium of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia  
Kalugina@polyplastic.ru

В статье проанализированы общие закономерности термоокислительной деструкции термостойких полимеров в температурно-временном интервале переработки и эксплуатации полимерных композиционных материалов на их основе и предложены оптимальные подходы к стабилизации.

**Ключевые слова:** полисульфоны, полиимиды, полифталамиды, полиэфиркетоны, полифениленсульфид, жидкокристаллические полимеры

The article analyzes the general patterns of thermooxidative destruction of heat-resistant polymers in the temperature-time interval of processing and operation of polymer composite materials based on them and suggests optimal approaches to their stabilization.

**Keywords:** polysulfones, polyimides, polyphthalamides, polyetherketones, polyphenylene sulfide, liquid crystal polymers

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-1-2-7-10

Процессы деструкции, происходящие в температурно-временном интервале переработки, определяют потерю эксплуатационных характеристик полимерных композиционных материалов. Особенно это относится к термостойким полимерам (ТП) с интервалом переработки вблизи 300°C и выше.

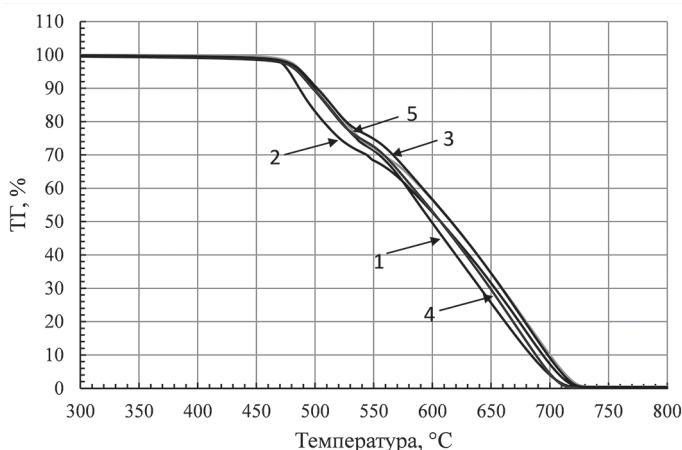


Рис. 1. Термограммы динамического ТГА на воздухе при скорости нагрева 5°C/мин образцов ПФС, различающихся молекулярной массой: 1 – ПТР 750 г/10 мин, 2 – ПТР 160 г/10 мин, 3 – ПТР 30 г/10 мин, 4 – ПТР 145 г/10 мин, 5 – ПТР 250 г/10 мин (значения указаны при T = 320°C, нагрузка 5 кг).

Первое важное сходство в деструкционном поведении всех исследованных ТП (полиимидов – ПИ и ПАИ, полисульфонов – ПСФ, полиэфиркетонов – ПЭК, жидкокристаллических полимеров – ЖКП и др.) [1, 2] – полимеры поглощают кислород уже при относительно низких температурах (150°C). При температурах, когда становится возможным в реальном времени проследить кинетику поглощения кислорода (200°C и выше), полимеры

вне зависимости от температуры испытания демонстрируют одинаковый кинетический тип окисления – двухстадийный процесс по ТГА (рис. 1, 2), последовательно следующий законам первого и нулевого порядков. Судя по имеющимся литературным данным [1, 2], кинетика твердофазного окисления включает еще одну стадию, связанную с автоускорением процесса.

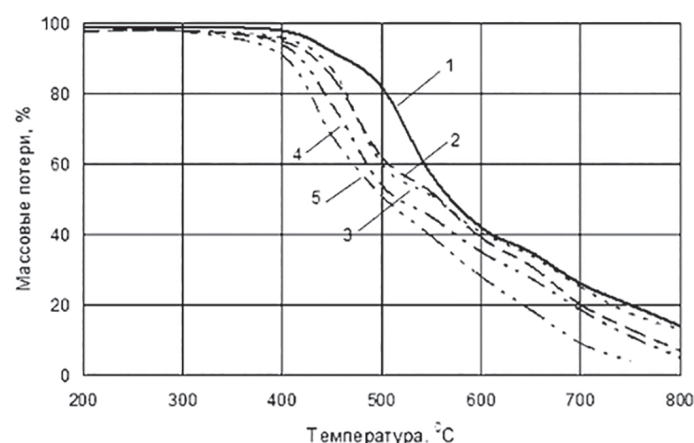


Рис. 2. ТГА на воздухе со скоростью нагрева 5°C/мин. жидкокристаллических сополиэфиров на основе п-оксибензойной, тере- и изофталевой кислот, различающихся содержанием изофталевой кислоты: 1 – КИ 0, 2 – КИ 25, 3 – КИ 50, 4 – КИ 75, 5 – КИ 100

Особый интерес вызывает начальный этап старения, на котором поглощение кислорода и выделение газообразных продуктов следует кинетическому закону 1-го порядка. На этом этапе отмечены заметные изменения химической структуры (формирование кислородсодержащих фрагментов) и, как следствие, изменение физико-механических характеристик. Быстрое развитие и завершение этого этапа наводит на мысль о возможных аномалиях в

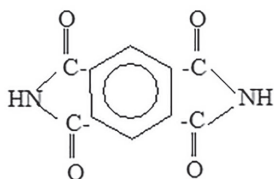
структуре полимеров. Если первая стадия старения ТП является артефактом, и определенными методическими приемами ее можно снять, то кинетика процесса приводит к довольно распространенному кинетическому типу термоокисления, при котором первоначально медленно развивающееся окисление с индукционным периодом переходит в автоускоренный режим. Однако для всех исследованных термостойких гетероцепных полимеров налицо все признаки радикально-цепного разветвленного процесса окисления – сигмоидальный характер поглощения кислорода практически без индукционного периода. Отнесение первой стадии окисления за счет неадекватности структуры полимеров, с которыми проводились эксперименты, невозможно, поскольку противоречит экспериментальным данным. Рассмотрим эти противоречия подробнее.

В первой стадии термоокисления в виде оксидов углерода удаляется около 10% углерода. Если отнести этот процент к содержанию в полимерах аномальных структур, окажется, что разноразность слишком высока, намного выше чувствительности спектральных методов. Между тем, предварительные анализы исследованных ТП, например, показали их соответствие постулируемым формулам, т.е. ПСФ отвечает структуре полисульфона на основе бисфенола А, ПАИ – жирноароматическому полиимиду на основе пиромеллитового диангидрида (ПДА) и додекамтилендиамин и т.д.

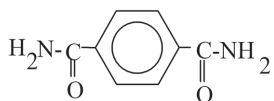
Хотя считается, что примеси оказывают негативное воздействие на скорость термических превращений, это влияние несопоставимо с мощностью проявления первой стадии старения ТП за счет окисления (особенно при высоких температурах переработки).

Кроме того, хотя каждая стадия старения отличается кинетикой процесса, состав продуктов деструкции практически одинаков. Мы не наблюдали характерных продуктов термических превращений растворителей, использованных в синтезах соответствующих полимеров, практически отсутствуют олигомерные продукты, выделения которых следовало бы ожидать, если принять версию о статистическом нарушении регулярной структуры аномальными термически лабильными группировками. Зато при высокотемпературном термоокислении наблюдается целый набор тяжелых олигомерных продуктов: в ПАИ – практически все гомологи, в ПСФ, ПФС, ПЭИ, полифталамидах (ПФА) и ЖКП и др. – набор фрагментов структуры.

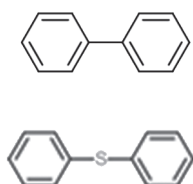
Согласно [3], дефектные участки, разрушаясь в первую очередь, инициируют распад основной структуры полимера. Практически не остается альтернативы положению о том, что первая стадия старения ТП связана с особенностями их химического строения. Подобный кинетический тип окисления демонстрируют также ПИ, полифенил- и сополиимидофенилхиноксалины [2]. Второе важное сходство в деструкционном поведении ТП – образование сходного типа (с учетом строения элементарного звена) продукта деструкции, а именно, в ПАИ и ПИ это ПДИ.



В ПФА – это амид ТФК



В ПФС – дифенил сульфид, дифенил



Факт образования этих продуктов в результате термоокисления соответствующих полимеров ранее мало описан в литературе, дает новую информацию к пониманию механизма старения ТП. Для

выделения подобных фрагментов необходимо произвести «удар» и «вырвать» эти структуры из макромолекулы.

Если первичная атака кислорода происходит по закону случая, то в развитии окисления проявляется определенная тенденция к активации.

ПДИ, амид-ТФК, ДФС – продукты исключительно термоокисления. В отсутствие кислорода они не образуются. Поэтому роль кислорода не может быть сведена лишь к окислению продуктов термораспада.

Общим для всех ТП является межмолекулярное сшивание, приводящее к полной потере растворимости полимеров в тех растворителях, в которых они растворялись до термоокисления. При относительно низких температурах сшивание либо не происходит, либо происходит гораздо медленнее. В условиях высокотемпературного окисления кислород активирует процесс сшивания и разветвления. Вероятно, это еще одно доказательство активирующего действия кислорода в одном месте макромолекулы, а затем вдоль полимерной цепи. Только так можно объяснить образование продуктов (амида ТФК, ПДИ) в соответствующих полимерах. Здесь хорошо работает известная гипотеза об образовании молекулярных комплексов макромолекулы с кислородом.

При анализе внешних проявлений термостарения ТП напрашивается вывод об их общих закономерностях:

- кинетические особенности процессов окисления сходны;
- сходен с учетом структуры элементарного звена, и набор продуктов термоокисления;
- одинакова тенденция к разветвлению и сшиванию макроцепей.

Таким образом, механизмы термоокисления изученных полимеров близки. Различия в термическом поведении носят в основном количественный характер.

Рассмотрим процесс термоокисления при высоких температурах переработки.

Прочность связи О–О в этой молекуле  $O_2$  равна 493 кДж/моль. При деструкции ТП образуются продукты, содержащие половину молекулы  $O_2$  –  $CO$ ,  $H_2O$ , хиноны, т.е. в ходе окисления происходит деление молекулы  $O_2$ . В теории окислительных процессов, включая теорию горения, деление  $O_2$  возможно по энергетическим соображениям лишь через образование пероксидов или пероксирадикалов. Учеными ИХФ РАН открыто явление изотопного обогащения по кислороду в реакциях окисления углеводородов и углеводородных полимеров [4, 5]. Теория объясняет это явление спиновыми эффектами при квадратичной рекомбинации пероксидных радикалов и макрорадикалов. В какой-то степени само по себе явление можно расценить как косвенное доказательство участия пероксидных радикалов в термоокислительном процессе.

Реакция инициирования окисления в жестких структурах  $RH + O_2 = R\cdot + HO_2\cdot$  требует энергетических затрат, равных прочности связи ( $E_{R-H} - 196$  кДж/моль, а для ароматических структур – 251–263 кДж/моль). Таким образом, перевод макромолекулы в активное состояние через электронно-возбужденное почти на 40 кДж/моль энергетически более выгоден, чем по обычной (для алифатических полимеров) реакции  $R-H$ -связи с молекулярным кислородом. Вклады электронного возбуждения обсуждались в работах Белякова и сотр. еще в середине прошлого века, отмечались световые вспышки при термоокислении [5].

Кислород легко присоединяется к ароматической системе, находящейся в триплетном состоянии, по существу, через бирадикал. Образуется внутренний пероксид или эндопероксид. С помощью квантово-химических расчетов доказана возможность этого акта инициирования [2, 7]. При образовании эндопероксида на ароматическом ядре происходит изменение исходной  $\pi$ -системы соединения, отвечающее локализации двух  $\pi$ -электронов ядра. Соответствующее изменение  $\pi$ -электронной энергии можно рассматривать как энергию локализации ( $\alpha_d$ ) [8]. Распад эндопероксидов приводит к появлению кислородсодержащих структур в фениленовой структуре. Акты электронного возбуждения, образования и распада эндопероксидов составляют начальный этап окисления.

Проведенные исследования показали, что примеси, содержащиеся в исследованных ПФС, не оказывают существенного влияния

на термостабильность. Целесообразно было оценить влияние этих примесей на технологические свойства базового полимера.

В температурном интервале переработки 290–340°C, судя по результатам хромато-масс-спектрометрии, идентифицированы осколки макромолекулы ПФС длиной  $[-S-Ph-]_{1-6}$ , а также окисленные структурные фрагменты типа эндопероксидов ( $m/z$  270) и п-дихлорфенил-сульфоксид ( $m/z$  270).

Идентифицированные в составе продуктов деструкции ПФС эндопероксиды являются первичными продуктами окисления ПФС – типичного представителя полигетероариленов [9]. При плавлении ПФС на воздухе или даже в инертной среде с небольшими примесями кислорода (например, при вакуум-экструзии) наблюдается интенсивное поглощение кислорода. На рис. 3 представлены термограммы динамического ДСК в воздушной среде для нестабилизированного ПФС и с добавкой 1 мас.% фенольного АО.

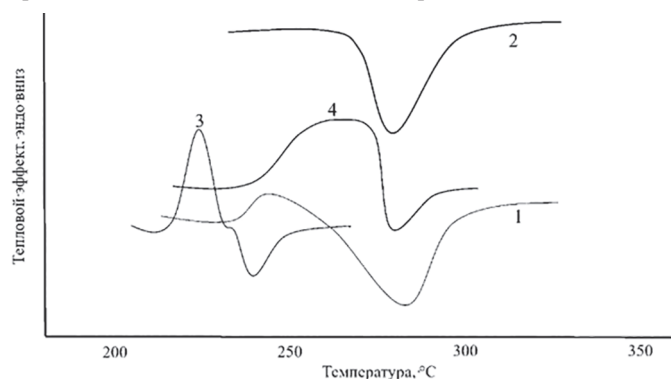


Рис. 3. Термограммы ДСК в воздушной среде: 1 – композиция ПФС без антиоксиданта, 2 – композиция ПФС с добавлением фенольного АО; 3 – нестабилизированный ПБТ, 4 – нестабилизированный ПЭТФ.

Следует отметить, что в диапазоне 230–250°C в нестабилизированном образце наблюдается экзотермический эффект, связанный с поглощением кислорода. Эндотермический пик плавления в нестабилизированном и стабилизированном образцах обнаруживается в диапазоне температур 260–290°C. Аналогичная картина характерна для большинства термостойких полимеров, но особенно выражена в алифатико-ароматических структурах, например, в ПЭТФ и ПБТ (рис. 3).

При экструзии нестабилизированного ПФС визуально наблюдается интенсивное пожелтение расплава при выходе из сопла.

Классическое ингибирование окислительных процессов основывается на обрыве кинетических цепей окисления и дезактивации разветвляющихся промежуточных продуктов. В случае ТП цепной характер процесса не представляется очевидным. Обрыв цепи на химических добавках предполагает инертность оставшегося радикала ингибитора. При температурах выше 200°C эти радикалы активны. Поэтому классические антиоксиданты неэффективны при высоких температурах.

Термостабилизацию ТП следует осуществлять в направлении снижения перехода структур в электронно-возбужденное состояние (тушения этих состояний), предотвращения образования комплексов с переносом зарядов (взаимодействия или комплексобразования  $O_2$  с ароматическими фрагментами) для снижения их реакционной способности и, наконец, дезактивации свободных радикалов.

Высокие температуры плавления (285°C) и переработки (290–340°C) ПФС не позволяют использовать все классические термостабилизаторы ввиду их низкой термостойкости при этих температурах [10, 11], за исключением, пожалуй, соединений металлов переменной валентности. Но соединения переходных металлов не всегда применимы для стабилизации полимеров для изделий спецтехники, в частности, электроники [2, 11].

Для проведения исследований по стабилизации технологических характеристик ПФС в расплаве и сохранности его свойств в твердой фазе были использованы антиоксиданты следующих химических классов:

- стерически затрудненные фенолы (СЗФ) – первичные антиоксиданты – ингибиторы свободных радикалов;
- стерически затрудненные фосфиты (СФ) – вторичные антиоксиданты – ингибиторы гидропероксидов;

– стерически затрудненные амины HALS – тушители/гасители свободных радикалов, образованных в результате электронно-возбужденных состояний.

СЗФ – наиболее часто используемые антиоксиданты, высокоэффективные в широком спектре применений. Они подходят для высокотемпературной стабилизации при переработке и эксплуатации конструкционных полимеров на базе полиамидов, полибутилентерефталата и др. инженерных термопластов. Также часто используются синергические смеси СЗФ с СФ. Опробование стерически затрудненных аминов HALS обусловлено их высокой эффективностью, как показано в работе [12], в качестве стабилизаторов при переработке термостойких полимеров.

Исследуемые стабилизаторы вводили в ПФС в количествах от 0,1 до 1,0 масс. %. Наиболее эффективным из фенольных антиоксидантов оказался аминфенол, среди фосфитов – дифосфиты на основе пентаэритрита, а также HALS.

Так, технологическая термостабильность при 290°C по соотношению  $ПТР_5 \text{ мин} / ПТР_{20} \text{ мин}$  с добавкой 1 масс.% HALS = 2,0, а смеси аминфенол/дифосфит (0,5/0,5) = 2,3 против 3 для исходной модифицированной композиции. Важно отметить, что цвет стабилизированной композиции ПФС более светлый, что фактически наглядно демонстрирует эффективность термоокислительной стабилизации в расплаве.

На рис. 4 представлены данные для композиций с антиоксидантами, наиболее эффективными при переработке.

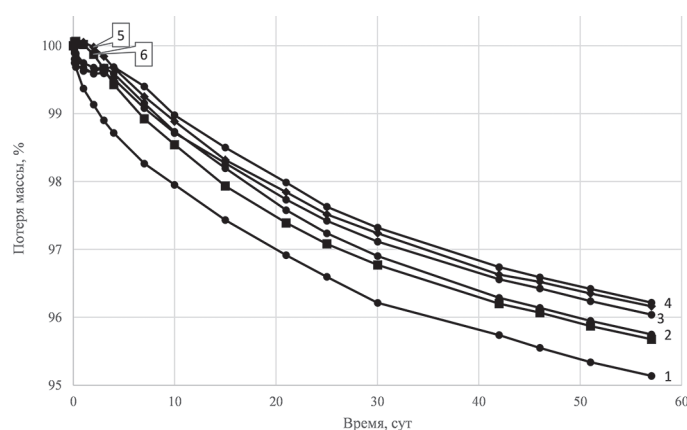


Рис. 4. Потери массы нестабилизированной и стабилизированной композициями ПФС при твердофазном старении на воздухе в течение 57 дней при 200°C: 1 – композиция без АО, 2 – рецептура 1, 3 – рецептура 2, 4 – рецептура 3, 5 – рецептура 4, 6 – рецептура 5.

Из данных рис. 4 видно, что наибольшая потеря массы наблюдается у нестабилизированного образца. Образцы, стабилизированные HALS и фосфитом, в течение первых 72 часов проявляют тенденцию к прибавлению массы, что связано с поглощением кислорода – образованием и накоплением в макромолекуле кислородсодержащих структур – эндопероксидов. Механизм действия этих добавок направлен на ингибирование пероксидных и гидропероксидных радикалов, вероятно, поэтому на начальных стадиях термоокисления (до образования и накопления  $PhO^* PhOO^*$ ) мы наблюдаем прирост на кривой массовых потерь. Композиция, стабилизированная фенольным АО – ингибитором свободных радикалов, практически не теряет массу на ранних стадиях термоокисления, однако уже спустя 100 и более часов старения, судя по характеру кривой, скорость реакции во всех композициях одинакова. Стабилизирующий эффект проявляется в величине массовых потерь при каждой конкретной экспозиции в стабилизированных образцах и нестабилизированном образце.

Закономерности термоокисления, выявленные при изучении базовых полимеров, необходимо учитывать при стабилизации полимерных композиционных материалов на их основе.

## Литература

1. Калугина Е.В., Гумаргалиева К.З., Заиков Г.Е. Полиалканимиды. СПб: Научные основы и технологии, 2008. – 262 с.
2. Kalugina E.V., Gumargalieva K.Z., Zaikov G.E. Thermal stability of engineering heterochain thermoresistant polymers. – Boston, 2004. – 279 p.

3. Праведников А.Н. Термическая деструкция полимеров с циклами в цепи. Сообщение на 5-й полимерной школе, посвященной методам синтеза и исследования термостойких полимеров. – Гомель, 1972, 12 с.
  4. Бучаченко А.Л., Галимов Э.М., Ершов В.В., Никифоров Г.А., Першин А.Д. Обогащение изотопов, индуцированное магнитными взаимодействиями в химических реакциях. – Докл. АН СССР, 1976 – т. 228, №2, с. 379–381.
  5. Бучаченко А.Л., Ясина Л.Л., Махов С.В., Галимов Э.М. Магнитный изотопный эффект и обогащение  $^{17}\text{O}$  при окислении полипропилена. – Докл. АН СССР, 1981 – т. 260, №5, с.1143–1145.
  6. Беликов В.К., Белякова И.В., Козлова М.В., Окунев П.А., Тараканов О.Г. Влияние химического строения полигетероариленов на устойчивость к термоокислению. – Высокомол. соедин., 1973 – т. А15 – №12, с.2635–2642.
  7. Гладышев Г.П., Ершов Ю.А., Шустова О.А. Стабилизация термостойких полимеров. – М.: Химия, 1979.
  8. Базилевский М.Б. Метод молекулярных орбиталей и реакционная способность органических молекул. – М.: Химия, 1969. – 303 с.
  9. Воеводский В.В. Физика и химия элементарных химических процессов. – М.: Наука, 1969. – 414 с.
  10. Шляпников Ю.А., Кирюшкин С.Г., Марьин А.П. Антиокислительная стабилизация полимеров. – М.: Химия, 1986. – 252 с.
  11. Калугина Е.В. Термические превращения и стабилизация некоторых термостойких гетероцепных полимеров. Дис. док. хим. наук. М.: Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, 2003. – 342 с.
  12. Андреева М.Б. Термические превращения и стабилизация алифатико-ароматических полиамидов и смесей на их основе: Дис. канд. техн. наук. М.: Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, 2002. – 182 с.
- 
-