

На правах рукописи

Мамхегов Рустам Мухамедович

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ
ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДА
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА
ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

НАЛЬЧИК 2019

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

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

Официальные оппоненты: **Щербина Анна Анатольевна**
доктор химических наук, доцент, ФГБОУ
ВО «Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева» (РХТУ),
г. Москва, проректор

Герасин Виктор Анатольевич
кандидат химических наук, доцент,
ФГБУН «Институт нефтехимического синте-
за им. А.В. Топчиева» Российской академии
наук (ИНХС РАН), г. Москва, заведующий
лабораторией

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего обра-
зования «Казанский национальный исследо-
вательский технологический университет»
(КНИТУ), г. Казань

Защита состоится «25» декабря 2019 года в 13⁰⁰ часов на заседании дис-
сертационного совета Д 212.076.09 при ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский
государственный университет им. Х.М. Бербекова» по адресу: 360004, КБР,
г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, главный корпус, ауд. 203.

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

Автореферат разослан «___» ноября 2019 года

Ученый секретарь
диссертационного совета

Долбин И.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Непрерывное и очень быстрое, особенно в последние годы, расширение сфер применения и использования полифениленсульфида, потребность в нем авиастроения, ракетно-космической отрасли, автомобилестроения, электроники, электротехники, нефтедобывающей промышленности и других стратегически важных отраслей естественно стимулирует, и, несомненно, оправдывает возрастающий интерес исследователей к проблеме синтеза и модификации этого полимера.

Несмотря на то, что на мировом рынке спрос на полифениленсульфид (ПФС) с каждым годом возрастает, традиционные технологии его получения, в том числе промышленно освоенные за рубежом, все еще имеют ряд технологических, ресурсных, экологических ограничений. Единственным промышленно освоенным методом получения ПФС является высокотемпературная поликонденсация арилдигалогенидов с сульфидом натрия, который имеет ряд недостатков, связанных со сложностью регулирования молекулярной массой полимера из-за нестабильности серосодержащего мономера, длительностью процесса (до 20 часов), проблемами с регенерацией катализаторов. Высокая себестоимость существующих методов производства определяет цену ПФС, которая, к сожалению, еще велика и также ограничивает широту использования этого практически ценного полимера.

В Российской Федерации до настоящего времени полифениленсульфид в промышленном масштабе не производится.

На совершенствование технологии получения полифениленсульфидов были направлены большие усилия исследователей; было описано множество различных подходов, однако эта проблема и до настоящего времени остается актуальной.

Таким образом, важнейшей задачей сегодняшнего дня является повышение эффективности синтеза полифениленсульфида и перспективное направление в этом плане - поиск доступных катализаторов, способных повысить скорость реакции поликонденсации и выявление условий термической постобработки полимера, позволяющих направленно регулировать молекулярную массу, структуру и свойства полимера.

Монтмориллонит (ММТ) является эффективным катализатором для многих процессов поликонденсации, а его модификация в ряде случаев позволяет решить одновременно несколько задач, и прежде всего - создание эффективных катализаторов, обладающих низкой себестоимостью и безопасностью. Поэтому работа, направленная на совершенствование технологии получения ПФС с использованием монтмориллонита, модифицированного традиционно применяемыми для синтеза ПФС соединениями лития, является востребованной как с научной, так и с практической точек зрения. В результате этой работы могут быть найдены эффективные технологические решения для разработки отечественной технологии получения полифениленсульфида.

Цель работы. Совершенствование технологии получения полифениленсульфида в присутствии каталитических систем на основе монтмориллонита и различных солей лития и выявление оптимальных условий его термической обработки для получения полимера с улучшенным комплексом свойств.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие основные **задачи работы:**

- исследование основных закономерностей синтеза ПФС высокотемпературной поликонденсацией девятиводного сульфида натрия и 1,4-дихлорбензола при варьировании условий синтеза и катализаторов на основе солей лития;
- получение и исследование структуры монтмориллонита, модифицированного ионами лития;
- исследование кинетики поликонденсации ПФС в присутствии различных солей лития и каталитических систем на основе монтмориллонита;
- исследование реологических и термических свойств образцов ПФС, синтезированных в присутствии различных каталитических систем;
- изучение влияния режимов термической обработки синтезированных образцов ПФС на его структуру и свойства.

Научная новизна. В работе **впервые:**

- исследован процесс поликонденсации полифениленсульфида в присутствии каталитических систем на основе модифицированного монтмориллонита.
- изучены кинетические закономерности и особенности поликонденсации полифениленсульфида в зависимости от состава изучаемой каталитической системы;
- показано, что каталитическая активность монтмориллонита сопоставима с дорогостоящими литиевыми катализаторами, а его модификация катионами лития приводит к формированию более активного катализатора;
- совокупностью физико-химических методов анализа изучены структура и свойства полифениленсульфидов, синтезированных в присутствии каталитических систем на основе модифицированного монтмориллонита;
- установлена связь формирующейся в процессе синтеза микроструктуры полифениленсульфида с составом катализатора;
- определены оптимальные условия термообработки полифениленсульфидов, синтезированных в присутствии новых каталитических систем для получения полимеров с заданными реологическими, термическими и физико-механическими свойствами.

Практическая значимость

Проведенные в данной работе исследования позволили предложить новые эффективные катализаторы на основе модифицированного монтмориллонита для синтеза полифениленсульфида, обеспечивающие сокращение времени синтеза и обладающие низкой себестоимостью и безопасностью; разработать эффективный процесс получения полифениленсульфида с улучшенным комплексом свойств; рекомендовать режимы термообработки полифениленсульфида, позволяющие регулировать реологические, термические и

физико-механические свойства.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «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.

Основные положения, выносимые на защиту:

Результаты исследования:

- влияния условий синтеза и состава катализаторов на основе солей лития на синтез полифениленсульфида и его физико-механические свойства;
- модификации монтмориллонита катионами лития;
- сравнительной каталитической активности солей лития, монтмориллонита и его модифицированных форм в реакции поликонденсации при синтезе полифениленсульфида;
- реологических и термических свойств полифениленсульфидов, синтезированных в присутствии катализаторов различного состава;
- морфологии (температура плавления, кристаллизации, кристалличность) полифениленсульфида, синтезированного в присутствии катализаторов различного состава;
- режимов термической обработки полифениленсульфида, синтезированного в присутствии катализатора на основе модифицированного монтмориллонита и оксалата лития;
- реологических, термических, деформационно-прочностных свойств термообработанного полифениленсульфида, синтезированного в присутствии каталитической системы на основе модифицированного монтмориллонита;
- зависимости микроструктуры и свойств полифениленсульфида от используемого в процессе синтеза состава катализатора.

Достоверность полученных результатов обеспечивается тщательностью проведения эксперимента и воспроизводимостью экспериментальных результатов, применением комплекса взаимодополняющих физико-химических методов исследования.

Личный вклад автора. Все исследования проводились автором лично или при его непосредственном участии. Автору принадлежит решающая роль в постановке задач научного исследования, определении основных методов их решения, описании и интерпретации представленных результатов, формулировке выводов. Соавторы работ, опубликованных по теме диссертации, участвовали в обсуждении полученных результатов.

Апробация работы. Основные результаты доложены и обсуждены на Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы» (г. Нальчик, 2017 г., 2018 г., 2019 г.); Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспектива – 2009» (г. Нальчик, 2015 г., 2017 г., 2019 г.); IV и V Международной конференции «Современные тенденции развития химии и

технологии полимерных материалов» (г. Санкт-Петербург, 2018 г., 2019 г.); III Всероссийской научно-технической конференции «Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения» (г. Москва, 2018 г.); 14-ой Международной конференции молодых ученых «Modern Problems of Polymer Science» (г. Санкт-Петербург, 2018 г.); XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (г. Санкт-Петербург, 2019 г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 12 печатных работ, из них 6 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России, в наукометрических базах данных Web of Science и Scopus зарегистрировано 2 публикации. Имеется 3 патента РФ.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка цитируемой литературы из 164 наименований зарубежных и отечественных авторов. Работа изложена на 116 страницах машинописного текста и содержит 21 рисунок и 11 таблиц.

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность к.х.н. Мурзакановой М.М., к.х.н. Жанситову А.А., к.х.н. Шабаеву А.С., к.т.н. Слонову А.Л., к.т.н. Хакуловой Д.М., отдельно всем сотрудникам «Отдела синтеза» и всему коллективу Центра прогрессивных материалов и аддитивных технологий КБГУ им. Х.М. Бербекова за всестороннюю поддержку при выполнении работы.

Основное содержание работы

Во **введении** обосновывается актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследования, раскрываются научная новизна и практическая ценность исследований, а также определены положения, выносимые на защиту.

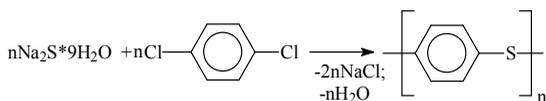
В **первой главе** приведен аналитический обзор литературы, как отечественной, так и зарубежной, охватывающий вопросы различных методов синтеза полифениленсульфида и его сополимеров с использованием различных солей щелочных металлов в качестве катализатора, рассмотрен монтмориллонит как эффективный катализатор в составе каталитической системы с солями лития.

Во **второй главе** рассмотрена методика синтеза полифениленсульфида с применением различных катализаторов и их систем, методы исследований полученного полимера.

В **третьей главе** изложены результаты синтеза и исследования свойств синтезированного полифениленсульфида, полученного поликонденсацией нуклеофильного замещения с применением различных солей лития и монтмориллонита как катализаторов и их каталитических систем.

3.1. Исследование синтеза полифениленсульфида при варьировании условий поликонденсации и катализаторов

Синтез полифениленсульфида проводили высокотемпературной поликонденсацией сульфида натрия и *n*-дихлорбензола (*n*-ДХБ) при их эквимольном соотношении по механизму нуклеофильного замещения в среде *N*-метилпирролидона (*N*-МП) с использованием в качестве катализаторов солей лития. Реакция проводилась в токе инертного газа (азота). Схему реакции можно представить следующим образом:



Для оптимизации процесса поликонденсации синтеза проводили при различных температурных режимах. В таблице 1 представлены условия проведения синтеза ПФС.

Таблица 1

Зависимость продолжительности синтеза ПФС от температурного режима и сопутствующего избыточного давления

Режимы	Температура °С	Продолжительность синтеза, ч.*	Обороты мешалки, об/мин.	Давление, атм.
1	195-205	20	250	н.у.
2	205-215	12	250	6-7
3	215-235	10	250	7
4	235-250	9	250	8-9
5	255-260	8	250	9-10

При исследовании влияния температуры на продолжительность синтеза ПФС установлено, что оптимальной температурой синтеза является 260 °С (таблица 1). Выявлено, что при более низких температурах сульфид натрия малорастворим в *N*-МП и реакция идет длительное время с меньшим выходом продукта. Проведение реакции при температуре выше температуры кипения растворителя (206 °С) и герметизация системы обеспечивает повышение эффективности синтеза полифениленсульфида. Избыточное давление (9-10 атм.), устанавливаемое внутри реакционной емкости, при этих условиях подавляет процесс кипения растворителя и способствует увеличению реакционной активности исходных реагентов.

В качестве катализаторов были протестированы следующие соли лития: карбонат лития – Li_2CO_3 , ацетат лития – CH_3COOLi ; оксалат лития – $\text{C}_2\text{O}_4\text{Li}_2$ и их смесь (табл. 1).

Как видно из таблицы 2, из всех используемых в синтезе катализаторов, взятых в одинаковых количествах и протестированных в одинаковых услови-

ях, наиболее эффективно проявили себя оксалат и ацетат лития. Использование их смеси не дало ожидаемого синергического эффекта.

Таблица 2

Зависимость вязкости и выхода ПФС от типа катализатора

Катализатор	Кол-во, моль	Температура/Давления, °С/атм.	τ, час	η _{прив} , дл/г	Выход, %
—	0,025	260/10	8	0,14	65,8
CH ₃ COOLi				0,18	71,7
C ₂ O ₄ Li ₂				0,27	87,9
Li ₂ CO ₃				0,17	69,0
CH ₃ COOLi+C ₂ O ₄ Li ₂				0,21	80,4

Представляло интерес выявить оптимальное количество катализатора для синтеза ПФС (рис. 1).

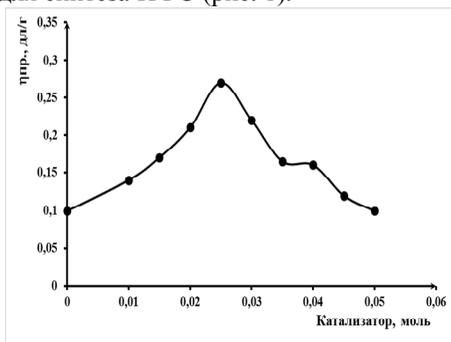
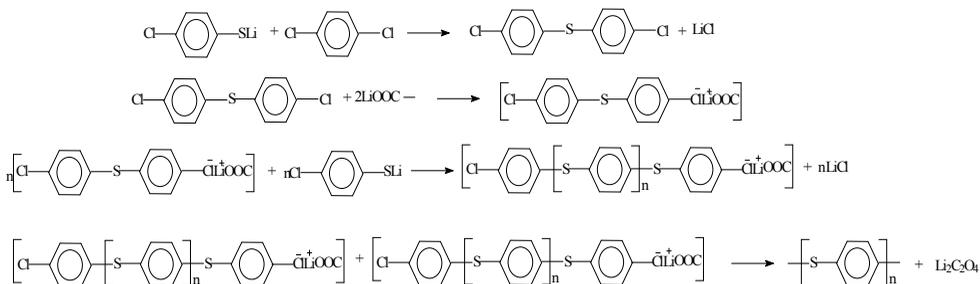


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости ПФС от количества катализатора

Как видно из рис. 1, оптимум приведенной вязкости наблюдается при использовании оксалата лития в количестве 0,025 моль.

Механизм действия рассмотренных катализаторов в реакции поликонденсации при синтезе ПФС можно представить следующей схемой:



Активирующее действие солей щелочного металла осуществляется путем образования промежуточного реакционноспособного комплекса со структурными единицами коротких олигомерных цепей, на концах которых

имеются атомы хлора, что облегчает нуклеофильную атаку и в конечном итоге ускоряет процесс поликонденсации.

Установленные оптимальные условия синтеза ПФС (температурный режим, сопутствующее этой температуре давление, тип и количество катализатора) способствуют сокращению длительности процесса поликонденсации до 8 часов, что подтверждено анализом отобранных проб методом ДСК в ходе синтеза. Именно за этот промежуток времени достигаются максимальный выход продукта и лучшие реологические свойства. Для сравнения можно отметить, что для получения полифениленсульфида с хорошим комплексом свойств с выходом продукта 65-70 % без присутствия катализатора при нормальных условиях процесс поликонденсации необходимо проводить 20 и более часов.

Структуру полученного полифениленсульфида подтверждали с помощью данных ИК- спектроскопии. Так, в ИК-спектрах обнаружены характерные пики поглощения ПФС: 1572; 1471, 1386, 1092 и 817 см^{-1} . Пики при 1572; 1471 и 1386 см^{-1} относятся к поглощению валентных колебаний скелета бензольного кольца, т.е колебаниям связей (-C=C-) в ароматическом кольце. Пик при 1092 см^{-1} относится к поглощению валентных колебаний связи C-S. Пик поглощения при 817 см^{-1} является характерным пиком *n*-дизамещенного бензольного кольца. Кроме того, пик при 1179 см^{-1} относится к поглощению растягивающей вибрации, а 1009 см^{-1} - к поглощению растягивающей вибрации -SO-. Пик, проявляющийся при 1572 см^{-1} , служит спектральным тестом, поскольку он является характерным пиком ПФС.

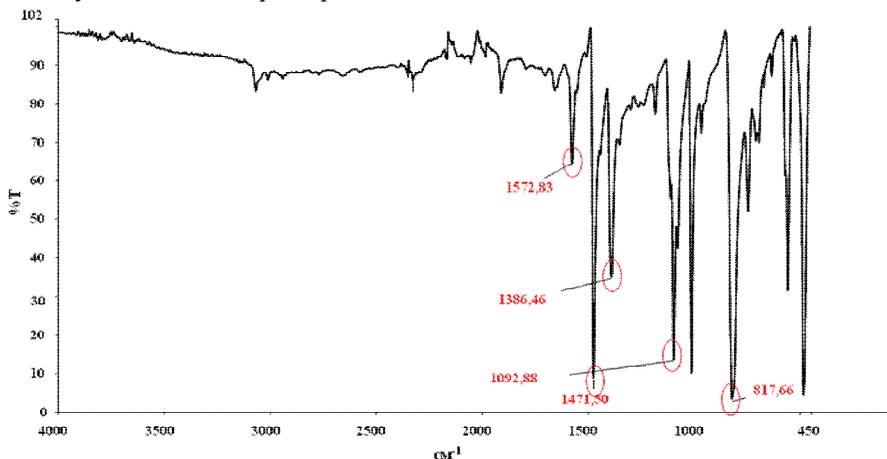


Рис. 2. ИК-спектр синтезированного полифениленсульфида

Изучение ИК спектра, синтезированного ПФС, позволило полностью подтвердить его структуру.

Синтезированные порошки ПФС представляют собой вещества светло-серого цвета, нерастворимые в органических растворителях при комнатной температуре и

растворимые только в хлорнафталине при 210-216 °С.

3.2. Исследование синтеза полифениленсульфида в присутствии каталитических систем на основе монтмориллонита

В связи с существующими проблемами, связанными с высокой стоимостью, малоактивностью и сложностью регенерации традиционного применяемых при синтезе полифениленсульфида катализаторов, представило интерес оценить каталитические возможности природного, легкодоступного и дешевого монтмориллонита и его модифицированных форм при получении ПФС высокотемпературной поликонденсацией в растворе.

В настоящее время монтмориллонит успешно применяется в составе отечественных промышленных катализаторов поликонденсации и полимеризации. Помимо собственных каталитических свойств, монтмориллонит обеспечивает механическую прочность катализатора. При этом использование различных методов модифицирования монтмориллонита позволяет оптимизировать его каталитические свойства. Сделано предположение, что включение в структуру ММТ катиона лития может дать положительный эффект, в связи с чем путем перевода исходного ММТ в водородную форму и дальнейшей обработки гидроксидом лития получена его модифицированная форма.

На рис. 3 представлены ИК-спектры исходного и модифицированного монтмориллонита.

Анализ ИК-спектра модифицированной формы ММТ показывает, что перевод в водородную форму и замена катиона натрия на катион лития не приводят к заметным изменениям в спектральной картине слоистого силиката, о входящих в структуру ММТ катионов лития свидетельствует появление дополнительных пиков в области 1495-1420 см^{-1} .

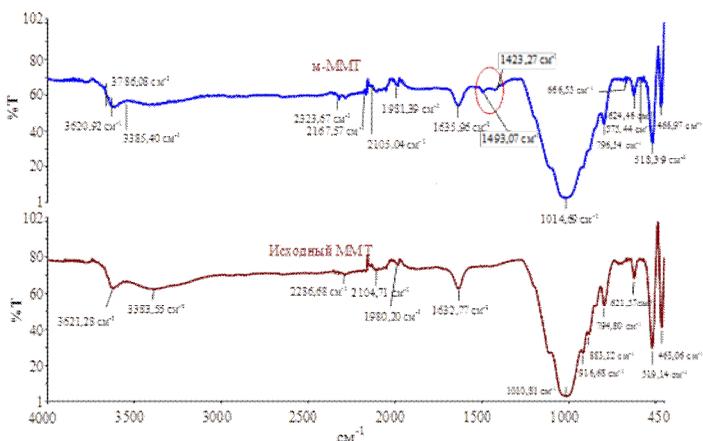


Рис. 3. ИК – спектры исходного и модифицированного ММТ

Кинетику синтеза ПФС в присутствии катализаторов исследовали методом дифференциально-сканирующей калориметрии путем анализа проб из реакционного раствора, отобранных через каждые 2 часа синтеза.

В таблице 3 приведены температуры плавления, определённые методом ДСК, всех отобранных проб при синтезе ПФС без присутствия и в присутствии исследованных катализаторов. Из таблицы видно, что температура плавления всех отобранных проб в ходе синтезов ПФС закономерно увеличивается с течением времени поликонденсации, но явно заметно, что скорость реакции возрастает при использовании катализирующих систем на основе м-ММТ и различных солей лития. Наиболее эффективным в поликонденсации полифениленсульфида является каталитическая система на основе модифицированного монтмориллонита и оксалата лития.

Таблица 3

Кинетика поликонденсации ПФС в присутствии различных катализаторов и каталитических систем

№	Полимер	Катализатор	Время, ч				Выход, %
			Температура плавления, °С				
			3	5	7	8	
1	ПФС	–	250	255	265	271	65,8
2	ПФС	CH ₃ COOLi	257	262	278	288	71,7
3	ПФС	C ₂ O ₄ Li ₂	261	267	283	291	87,9
4	ПФС	Li ₂ CO ₃	254	260	271	282	69,0
6	ПФС	ММТ	253	267	275	280	78,7
7	ПФС	м-ММТ	265	267	279	288	81,5
8	ПФС	м-ММТ - Li ₂ CO ₃	264	279	285	290	81,4
9	ПФС	м-ММТ - CH ₃ COOLi	266	279	288	292	83,4
10	ПФС	м-ММТ - C ₂ O ₄ Li ₂	269	274	291	296	88,2

Нельзя не отметить, что каталитическая активность монтмориллонита и его модифицированной формы сопоставима с дорогостоящими литиевыми катализаторами. При этом модификация монтмориллонита катионами лития приводит к формированию более активного катализатора.

Очевидно, при переводе монтмориллонита в водородную форму происходит увеличение поровых пространств за счет вымывания обменноспособных катионов кальция, натрия и магния. Это, в свою очередь, способствует облегчению адсорбции на поверхности и в межпакетном пространстве более активных обменных катионов лития. В результате образуется обогащенная каталитическая система, которая способна ускорить реакцию поликонденсации.

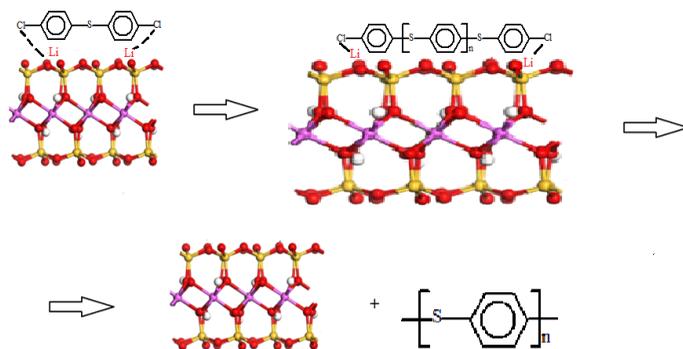


Рис. 4. Схема каталитического действия м-ММТ

В случае синтеза полифениленсульфида на поверхности и в галереях модифицированного монтмориллонита происходит взаимодействие активных катионов лития со структурными единицами коротких олигомерных цепей, на концах которых имеются атомы хлора, образуя при этом промежуточный реакционноспособный комплекс. Далее происходит постепенный рост макромолекулярной цепи олигофениленсульфида на развитой и обогащенной катионами лития поверхности модифицированного слоистого силиката (рис. 4). По завершении реакции поликонденсации катализатор высвобождается из реакционной среды без изменения его массы и структуры.

По сравнению с традиционно используемыми катализаторами, использование каталитических систем на основе м-ММТ позволяет сократить время реакции до 7 часов. Важно, что такой эффект достигается с использованием недорогого природного катализатора.

3.3. Влияние катализаторов различного состава на реологические свойства полифениленсульфида

О реологических свойствах ПФС, синтезированного в отсутствии и присутствии исследованных катализаторов, судили по приведенной вязкости растворов и показателю текучести расплава. Результаты представлены в таблице 4. Как видно из таблицы, показатель текучести расплава всех полученных ПФС показывают высокие значения, что свойственно олигофениленсульфидам. Вместе с тем можно отметить, что образцы, полученные при использовании каталитических систем на основе м-ММТ, проявляют более высокую вязкость расплава, что, на наш взгляд, связано с продуктивностью предложенных каталитических систем.

Некоторые реологические свойства синтезированных ПФС

№	Полимер	Катализатор	ПТР, г/10мин	Вязкость, $\eta_{\text{прив}}$, дЛ/г
1	ПФС	–	вытек	0,14
2	ПФС	CH ₃ COOLi	вытек	0,18
3	ПФС	C ₂ O ₄ Li ₂	378	0,27
4	ПФС	Li ₂ CO ₃	вытек	0,17
5	ПФС	м-ММТ	425	0,19
6	ПФС	CH ₃ COOLi + C ₂ O ₄ Li ₂	376	0,21
7	ПФС	м-ММТ + Li ₂ CO ₃	324	0,21
8	ПФС	м-ММТ + CH ₃ COOLi	334	0,23
9	ПФС	м-ММТ + C ₂ O ₄ Li ₂	256	0,31

3.4 Влияние катализаторов различного состава на термические свойства полифениленсульфида

Оценку термических свойств ПФС, синтезированного в отсутствие и присутствии исследованных катализаторов, проводили методом термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). ТГА проводили на воздухе при скорости подъема температуры 10 °С в минуту. Результаты сравнительного исследования термостойкости синтезированных ПФС и промышленного образца приведены в таблице 5.

Таблица 5

Термогравиметрический анализ ПФС

№	Полимер	Катализатор	Температура потеря массы на воздухе, °С			
			2 %	5 %	10 %	50 %
1	ПФС Z 200	промышленный образец	421	451	497	578
2	ПФС	–	356	403	488	591
3	ПФС	CH ₃ COOLi	404	470	487	610
4	ПФС	C ₂ O ₄ Li ₂	415	468	486	615
5	ПФС	Li ₂ CO ₃	386	463	486	592
6	ПФС	м-ММТ	400	446	481	614
7	ПФС	CH ₃ COOLi + C ₂ O ₄ Li ₂	457	480	493	610
8	ПФС	м-ММТ + Li ₂ CO ₃	445	475	491	594
9	ПФС	м-ММТ + CH ₃ COOLi	424	470	487	610
10	ПФС	м-ММТ + C ₂ O ₄ Li ₂	457	482	496	594

Из таблицы 5 видно, что все синтезированные образцы ПФС являются термостойкими и не уступают зарубежному аналогу ПФС Z 200. Потеря массы полученных ПФС, где в качестве катализатора использовались соли щелочных металлов, начинаются с 380 °С, тогда как у ПФС, полученных с использованием каталитических систем на основе м-ММТ и солей лития, термостойкость выше и даже превосходит зарубежную марку, потеря массы их начинается свыше 420 °С. Между тем можно заметить, что термостойкость образца, полученного без использования катализатора, значительно хуже, температура начала деструкции этого образца находится ниже 400 °С, что дает возможность уверенно говорить о положительном эффекте использования катализатора.

В таблице 6 приведены результаты ДСК анализа синтезированных образцов ПФС. Степень кристалличности рассчитывали по площади пика плавления ПФС. В качестве эталонного значения энтальпии плавления (для 100 % кристаллического ПФС) использовали величину 112 Дж/г.

Таблица 6

ДСК ПФС в зависимости от типа катализатора

№	Полимер	Катализатор	T _{пл.} , °С	T _{крист.} , °С	Степень крист., %
1	ПФС Z 200	промышл. образец	281	236	35,03
2	ПФС	–	284	249	53,9
3	ПФС	CH ₃ COOLi	285	249	44,65
4	ПФС	C ₂ O ₄ Li ₂	284	249	42,5
5	ПФС	Li ₂ CO ₃	283	247	48,65
6	ПФС	м-ММТ	285	249	40,82
7	ПФС	CH ₃ COOLi + C ₂ O ₄ Li ₂	287	254	33,45
8	ПФС	м-ММТ + Li ₂ CO ₃	285	246	32,04
9	ПФС	м-ММТ + CH ₃ COOLi	278	247	39,79
10	ПФС	м-ММТ + C ₂ O ₄ Li ₂	286	248	41,54

Следует отметить, что процесс плавления синтезированных образцов ПФС также зависит от состава применяемого катализатора, который оказывает влияние на надмолекулярную структуру образующегося полимера. Для образцов ПФС, синтезированных с использованием каталитических систем на основе м-ММТ, на термограммах ДСК наблюдается 2 максимума плавления, связанных с формированием более разветвленной полиморфной структуры. Наиболее упорядоченной структурой (один пик на кривых ДСК) обладают полимеры, синтезированные с использованием индивидуальных катализаторов.

Сопоставление характеристик процесса изотермической кристаллизации для образцов ПФС, синтезированных в присутствии различных катализато-

ров (таблица 6), показало, что они различаются лишь степенью кристалличности, в то время как температура кристаллизации остается практически неизменной. Степени кристалличности образцов ПФС, полученных с использованием каталитических систем, кроме системы м-ММТ + оксалат лития, уменьшаются, и, наоборот, у ПФС, синтезированных с использованием индивидуальных катализаторов, эта величина растет по сравнению с промышленным образцом, что подтверждает сделанное предположение о влиянии состава катализатора на упорядоченность структуры ПФС.

3.5. Влияние условий термообработки на структуру и физико-химические свойства полифениленсульфида, синтезированного в присутствии катализатора на основе модифицированного монтмориллонита

Для повышения молекулярно-массовых характеристик ПФС и, соответственно, его свойств изучена его термообработка при различных режимах. Исходя из анализа полученных данных ДСК (температуры плавления образцов) термическую обработку (ТО), ПФС проводили при следующих температурах: 310, 330, 350, 370 и 390 °С. Для всех температур время отверждения – 5 часов.

Методом ИК-спектроскопии исследованы структурные изменения ПФС, синтезированного в присутствии наиболее эффективной каталитической системы м-ММТ-оксалат лития, прошедшего термическую обработку при различных режимах. На рис. 5 приведены фрагменты ИК-спектров исходного и термообработанных при различных режимах ПФС.

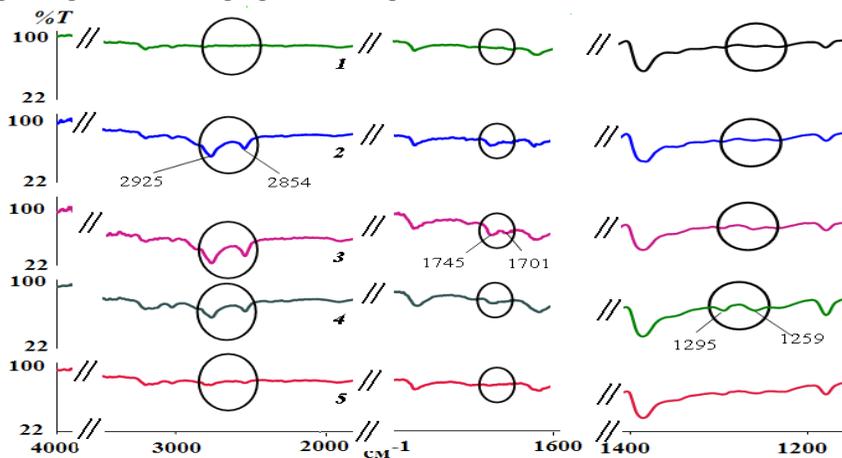


Рис. 5. ИК-спектры термообработанных ПФС (область 3700-1600 cm^{-1}):
 1 - нетермообработанный ПФС, 2 - ТО 300/290 °С, 3 - ТО 300/330 °С, 4 - ТО 300/370 °С, 5 - ТО 300/390 °С

На приведенных ИК-спектрах, помимо характерных пиков поглощения ПФС: 1572; 1471, 1386, 1092 и 817 cm^{-1} , во всех термообработанных ПФС наблюдаются очевидные структурные изменения, появляются новые пики

поглощения при 2925, 2854, 1744, 1700, 1295 и 1261 см^{-1} . Длины волн 2925 см^{-1} , 2854 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям алифатических групп, что, вероятнее всего, указывает на то, что во время термообработки происходит частичная деструкция. Длины волн 1744 см^{-1} , 1700 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям карбонильных групп, указывают также на частичную термоокислительную деструкцию ПФС, однако интенсивность этих волн небольшая. Пики 1295 см^{-1} и 1261 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям простых эфирных связей, что объясняется образованием поперечных связей между фенильными группами, соединенными кислородным мостиком, и образованием шивков во время термической обработки. Полоса поглощения в области 1178 см^{-1} соответствующая $-\text{SO}_2-$, значительно увеличивается, что указывает на окисление ПФС. Полоса поглощения $-\text{SO}-$ при 1091 см^{-1} уменьшается. Снижение $-\text{SO}-$ можно объяснить тем фактом, что порядок связи $\text{S}=\text{O}$ в $-\text{SO}-$ ниже, чем в $-\text{SO}_2-$, что свидетельствует о большей вероятности образования $-\text{SO}-$ в ПФС после термообработки. Однако S в $-\text{SO}-$ имеет нестабильную валентность и ее легко снова окислить с образованием $-\text{SO}_2-$ в условиях термической обработки. Кроме того, полоса поглощения р-дизамещенного бензольного кольца при 807 см^{-1} выше, чем у ПФС до обработки, что подтверждает образование в структуре ПФС простых эфирных связей, а именно сшивания.

Сравнение ИК спектров исходного и термообработанных ПФС показывает, что с повышением температуры обработки появляются некоторые структурные изменения в синтезируемых образцах.

Как известно, в зависимости от условий синтеза и термообработки ПФС имеет три различных типа макромолекулярных цепей: линейную, разветвленную и сшитую. При термообработке ПФС возможно удлинение цепи за счет теплового или окислительного сшивания согласно схеме на рисунке 6.

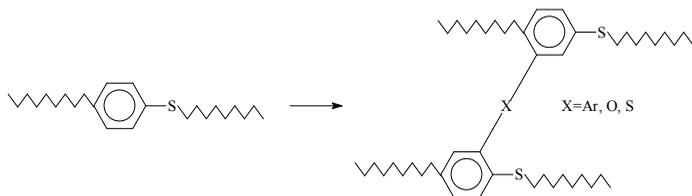
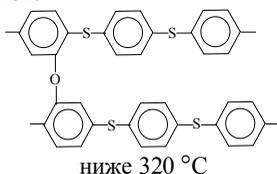


Рис. 6. Механизм сшивания ПФС во время термообработки

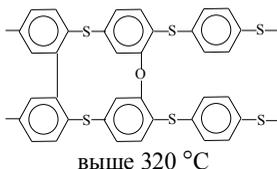
В нашем случае, очевидно, что сшитая структура формируется путем термического отверждения, так как термообработка проводилась в присутствии кислорода, т.е. происходило окислительное сшивание.

Как показывают данные ИК-спектроскопии, термическая обработка ниже 320 °C приводит к частичной сшивке с образованием арилового эфира: две макромолекулярные цепи ПФС связываются атомом кислорода, как показано на приведенной ниже схеме, в связи с чем показатель текучести распла-

вов незначительно снижается.



При термической обработке ПФС выше 320 °С в структуре полимера образуются не только ариловые эфиры, но и связи между фенильными группировками.



Происходящее структурирование в макромолекуле подтверждается снижением показателя текучести расплава. Все полученные высокотекучие ПФС после термической обработки при выбранных температурных и временных режимах становятся вязкотекучими и значения их ПТР значительно снижаются (табл. 7).

Таблица 7

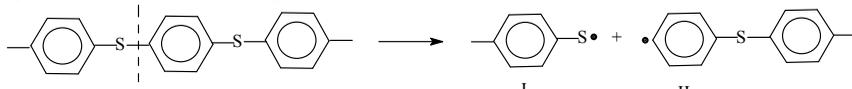
ДСК анализ термообработанных образцов ПФС

ПФС Время выдерж., мин / Темп. ТО, оС	T _{пл} , °С	T _{кр} , °С	χ, %	ПТР, г/10мин
Без ТО	284,5	251,6	44,6	вытек
300/290	288,2	255,3	39,49	не течет
300/310	287,8	251,7	42	221
300/330	284,4	242,2	37,78	210
300/350	282,3	240,6	40,35	131,7
300/370	278,8	243,8	34,04	39,6
300/390	250,04	174,73	33,28	вытек

Увеличение времени термической обработки ПФС приводит к постепенному снижению температур плавления и кристаллизации. Также наблюдается тенденция к снижению степени кристалличности. Данные изменения свойств обусловлены проходящим процессом структурирования ПФС. Известно, что полукристаллический ПФС при нагревании обнаруживает свойства реактопласта. Таким образом, сшивка приводит к затруднению процессов кристаллизации и, как следствие, снижению температур плавления и кристаллизации, а также степени кристалличности. При этом закономерно снижается ПТР, так как сшивка повышает вязкость расплава.

Примечательно, что после обработки при температуре 390 °С наблюдается обратное повышение ПТР до очень высоких значений, что характерно

для несшитых низкомолекулярных образцов, при этом температуры плавления и кристаллизации принимают самые низкие значения. По-видимому, при данных условиях ТО процессы деструкции превалируют над процессами структурирования. Деструкция происходит по свободно-радикальному механизму с гомолитическим распадом слабых связей и образованием тиольных I и арильных II свободных радикалов,



при рекомбинации которых возникают разветвленные олигофениленсульфиды с высокой текучестью расплава, в отличие от исходного низкомолекулярного ПФС, имеющего линейную структуру.

При этом следует отметить также, что термическая устойчивость термообработанных образцов повышается. Так, например, при 2 % потере массы термическая устойчивость термообработанных ПФС при температурах 310-370 °С повышается на 44-57 °С по сравнению с исходным образцом, в то время как у термообработанного при 390 °С термостойкость падает на 20 °С (табл. 8).

Таблица 8

Влияние режимов термической обработки на термические свойства ПФС

Режимы ТО мин/°С	Температура потеря массы на воздухе, оС			
	2 %	5 %	10 %	50 %
Без ТО	420	476	490	590
300/290	467	483	495	592
300/310	468	483	495	595
300/330	477	497	509	610
300/350	464	495	508	575
300/370	468	494	508	625
300/390	400	461	488	617

Повышение термостойкости термообработанных образцов связано с образованием на первой стадии термоокислительной деструкции полимера с высокой плотностью сетки. При 5, 10 и 50 % потере массы разница между исходным образцом и термообработанными ПФС составляет около 5 °С в сторону увеличения термической устойчивости обработанного полимера.

В таблице 9 приведены механические показатели одного из образцов ПФС до и после термообработки.

Как видно из таблицы, термическая обработка в течение 5 часов при 330 °С приводит к снижению ПТР, при этом наблюдается значительное повышение предела прочности при изгибе и растяжении. Также повышается относительное удлинение при разрыве. Дальнейшее повышение температуры термической обработки до 350 °С приводит к более значительному сниже-

нию ПТР и повышению прочности.

Наиболее высокие механические свойства достигаются при проведении термической обработки при 370 °С. При данной температуре происходит значительное снижение ПТР, повышение ударной вязкости и относительного удлинения. Также повышается прочность при изгибе и растяжении в 4 и в 10 раз соответственно по сравнению с образцом, не прошедшим термическую обработку. При этом наблюдается появление предела текучести при растяжении, что свидетельствует о возможности пластической деформации данного образца.

Таблица 9
Механические характеристики термообработанных ПФС

Режимы ТО, мин/°С	ПТР, г/10 мин	A _p , кДж/м ² 11 Дж		E изг, ГПа	σ изг, МПа	E раст, ГПа	σ разр, МПа	σ тек, МПа	ε, %
		б/н	с/н						
Без ТО	334	3,9	-	3,93	24,6	2,91	7,0	-	0,5
300/330	294	3,2	-	3,75	56,5	3,09	33,4	-	1,26
300/350	85	6,3	1,6	3,63	81,4	3,03	46	-	1,7
300/370	7,3	8,5	1,7	3,59	97,1	3,59	73,3	77,2	6,4

Таким образом, наблюдаемые изменения свойств свидетельствуют о прохождении процесса структурирования, что приводит к повышению упруго-прочностных и пластических свойств ПФС.

Для определения глубины произошедших структурных изменений при термообработке ПФС использовалась газовая хроматография.

По данным ТГА, все термообработанные сульфиды начинают терять в весе в интервале температур 390-410 °С. В связи с этим, для определения основных газообразных продуктов образующихся при термоокислительной деструкции, пиролиз ПФС проводили при температуре 400 °С. Анализ проводился на газовом хроматографе «ЦВЕТ-800» с использованием специально сконструированной ячейки для изучения высокотермостойких полимеров. Навеска образцов составляла 60 мг, время пиролиза от 0 до 60 минут.

Известно, что при отверждении сульфидов выделяются водород и вода. По их количествам можно судить о степени отверждения полимеров, а по количествам образовавшихся СО, СО₂, поглощению кислорода выявить начало деструктивных процессов.

Представленные на рис. 7 кривые выделения водорода позволяют проследить некоторые закономерности.

Четко прослеживается процесс сшивки для исходного ПФС с течением времени, до 40 минут выдержки выход водорода увеличивается. Дальнейшее увеличение времени пиролиза приводит к уменьшению выхода водорода, что свидетельствует о взаимодействии активного атома водорода с основной полимерной цепью полимера и началом деструкционных процессов.

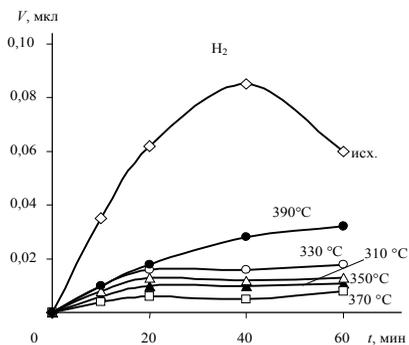


Рис. 7. Кинетические кривые выделения водорода из исходного и термообработанного ПФС при различных температурах

Для термообработанных образцов ПФС количество выделяемого водорода незначительно, что свидетельствует о довольно высокой степени отверждения образцов при выбранных режимах.

Увеличение выхода водорода для образца, отвержденного при 390 °С, свидетельствует о начале деструктивных процессов, конкурирующих с процессами сшивки.

Подтверждением последнего служат кинетические кривые выделения диоксида углерода (рис. 8).

Подтверждением последнего служат кинетические кривые выделения диоксида углерода (рис. 8).

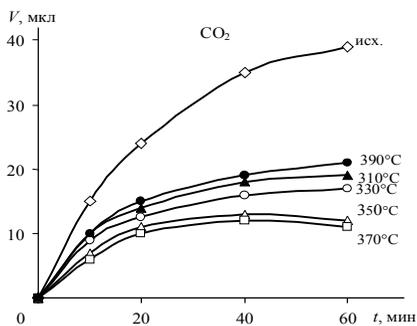


Рис. 8. Кинетические кривые выделения диоксида углерода из исходного и термообработанного при различных температурах ПФС

Помимо исходного образца больше всего диоксида углерода образуется для ПФС, отвержденного при 390 °С. Наилучший результат у образца ПФС, отвержденного при 370 °С.

Влияние режимов отверждения ПФС на их термоокислительную устойчивость более наглядно можно проследить на кинетические кривые выделения воды (рис. 9). Выход воды для образца, обработанного при 390 °С и времени пиролиза 60 минут, даже больше, чем у исходного. Это подтверждает сделанное выше предположение о начале деструктивных процессов при этой температуре.

Влияние режимов отверждения ПФС на их термоокислительную устойчивость более наглядно можно проследить на кинетические кривые выделения воды (рис. 9). Выход воды для образца, обработанного при 390 °С и времени пиролиза 60 минут, даже больше, чем у исходного. Это подтверждает сделанное выше предположение о начале деструктивных процессов при этой температуре.

На основе рассмотренных выше данных по газовой хроматографии можно сделать заключение, что наиболее приемлемыми режимами термоотверждения ПФС являются температуры 310 и 370 °С. При температуре 390 °С одновременно происходят как процессы отверждения, так и процессы деструкции. Для образца ПФС, термообработанного при 310 °С, перспективным представляется увеличение времени до 10-15 часов, что позволит повысить степень отверждения, практически исключив деструктивные процессы.

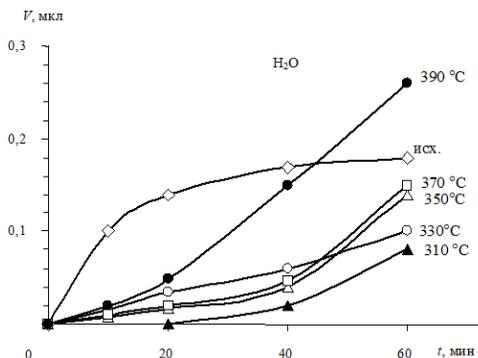


Рис. 9. Кинетические кривые выделения воды из исходного и термообработанного при различных температурах ПФС

При этом, по сравнению с исходным образцом ПФС, полимеры, синтезированные с использованием предложенных катализаторов, при термообработке меньше подвергаются процессам деструкции и быстрее сшиваются.

С целью совершенствования технологии получения полифениленсульфида исследован процесс поликонденсации девятиводного сульфида натрия и 1,4-дихлорбензола в среде N-метилпирролидона в присутствии новых каталитических систем на основе модифицированного монтмориллонита. В ходе работы разработан процесс получения полифениленсульфида с улучшенным комплексом свойств, перспективный для масштабирования. В отличие от существующей технологии, предложенный процесс является более экономичным за счет снижения себестоимости катализатора и сокращения времени синтеза.

Заключение

В результате проведенных исследований показано, что роль состава катализаторов в реакции поликонденсации при синтезе полифениленсульфидов является весьма существенной, выявлены перспективы, которые открывают возможность снижения стоимости катализаторов и повышения их эффективности. На основе проведенного исследования можно сделать следующие выводы:

Выводы

1. Впервые проведено исследование синтеза полифениленсульфида в присутствии каталитических систем на основе монтмориллонита и различных солей лития и выявлены условия, позволяющие ускорить процесс и получить полимер с заданной микроструктурой. Определены оптимальные условия термообработки полифениленсульфидов для получения полимеров с заданными реологическими, термическими и физико-механическими свойствами. Изучены реологические, термические и физико-механические свойства полученных полимеров.
2. Установлены температура 260 °C и давление 9-10 атм. при получении полифениленсульфида высокотемпературной поликонденсацией сульфида натрия и 1,4-дихлорбензола в растворе N-метилпирролидона, обеспечивающие повыше-

ние эффективности его синтеза.

3. Исследовано влияние типа катализатора на реологические и термические свойства полученных образцов полифениленсульфида и показано, что предложенные катализирующие системы на основе модифицированного монтмориллонита и солей лития позволяют повысить выход продукта и ускорить процесс поликонденсации. Установлено, что оптимальное количество катализатора в синтезе ПФС составляет 0,025 моль.

4. Показано, что каталитическая активность монтмориллонита и его модифицированной формы сопоставима с дорогостоящими литиевыми катализаторами. При этом модификация монтмориллонита катионами лития приводит к формированию более активного катализатора.

5. Методом дифференциально-сканирующей калориметрии изучена сравнительная активность катализаторов синтеза полифениленсульфида и установлено, что составы на основе модифицированного монтмориллонита и различных солей лития обладают выраженными каталитическими свойствами. При этом наиболее эффективным в поликонденсации полифениленсульфида является каталитическая система на основе модифицированного монтмориллонита и оксалата лития.

6. Установлено, что все синтезированные образцы полифениленсульфида являются термостойкими и не уступают зарубежному аналогу ПФС Z 200. При этом термостойкость зависит от состава катализатора, в случае использования солей щелочных металлов потеря массы на воздухе начинается с 380 °С, при использовании каталитических систем на основе м-ММТ и солей лития свыше 420 °С превосходит зарубежную марку.

7. Выявлено, что состав катализатора оказывает влияние на микроструктуру образующегося в процессе синтеза полифениленсульфида, полимеры, синтезированные в присутствии индивидуальных катализаторов, обладают большей упорядоченностью структуры по сравнению с применением каталитических систем на основе модифицированного монтмориллонита, что доказано методом дифференциально сканирующей калориметрии.

8. Изучено влияние режимов термообработки полифениленсульфида на структурные изменения и свойства синтезированных образцов ПФС. Установлены оптимальная температура (370 °С), время выдержки (5 ч) термообработки полифениленсульфида, которые позволяют повысить термическую устойчивость на 44-57 °С, улучшить реологические и физико-механические характеристики. При этом степень сшивки и уровень достигаемых свойств зависит от состава, применяемого при синтезе катализатора.

9. Впервые предложены новые каталитические системы на основе модифицированного монтмориллонита, позволяющие повысить эффективность синтеза полифениленсульфида и его эксплуатационные свойства.

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК

1. Мамхегов Р.М. Структура и свойства композитов на основе полипропилена и модифицированного Na^+ -монтмориллонита / М.Б. Бегиева, Ф.Ю. Кучмезова, С.Ю. Хаширова, А.К. Микитаев // Пластические массы. – 2014. – № 9-10. – С. 31-35.
2. Мамхегов Р.М. Химико-минералогический состав и строение бентонитовых глин герпегежского месторождения / Р.М. Мамхегов, З.Т. Кожаева, Р.М. Мамхегова, И.Р. Мдиванова // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2015. – Т. 5. – № 6. – С. 51-54.
3. Мамхегов Р.М. Разработка органоглины для модификации термостойких полимерных матриц / А.Т. Цурова, З.Л. Бесланеева, Р.М. Мамхегов, С.Ю. Хаширова, А.К. Микитаев // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2017. – Т. 7. – № 1. – С. 50-53.
4. Мамхегов Р.М. Разработка методики очистки полифениленсульфида / Р.М. Мамхегов, М.М. Мурзаканова, З.В. Джандигова, Л.С. Мурзамуратова, М.Т. Башоров, Ю.И. Мусаев // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2018. – Т. 8. – № 3. – С. 63-67.
5. Мамхегов Р.М. Исследование влияния катализаторов, температуры и давления на синтез полифениленсульфида / Р.М. Мамхегов, Ж.И. Курданова, К.Т. Шахмурзова, А.Э. Байказиев, С.Ю. Хаширова, М.М. Мурзаканова // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2018. – Т. 8. – № 3. – С. 59-62.
6. Мамхегов Р.М. О синтезе полифениленсульфида и сополимеров на его основе реакцией неравновесной поликонденсации / Ж.И. Курданова, К.Т. Шахмурзова, А.Э. Байказиев, Р.М. Мамхегов, А.А. Жанситов, С.Ю. Хаширова // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2019. – Т. 62. – № 3. – С. 4-14.

Публикации в изданиях, индексируемых Web of Science и Scopus

1. Mamhegov R.M. On synthesis of polyphenylene sulfide and copolymers based on it by reaction of non-equilibrium polycondensation / Z.I. Kurdanova, K.T. Shakhmurzova, A.E. Baikaziev, R.M. Mamhegov, A.A. Zhansitov, S.Y. Khashirova // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya. – 2019. – V. 62. – № 3. – P. 4-14.
2. Mamkhegov R.M. The structure and properties of composites based on polypropylene and modified Na^+ -montmorillonite / M.B. Begieva, F.Y. Kuchmезova, S.Y. Khashirova, A.K. Mikitaev // International Polymer Science and Technology. – 2015. – V. 42. – № 11. – P. 29-34.

Публикации в материалах конференций

1. Мамхегов Р.М. Исследование состава и свойств щелочных и щелочноземельных бентонитовых глин Герпегежского месторождения / Р.М. Мамхегов, З.Т. Кожаева, Р.М. Мамхегова, И.Р. Мдиванова, А.К. Микитаев //

- Новые полимерные композиционные материалы Материалы XI Международной научно-практической конференции. – Нальчик: 2015. – С. 187-191.
2. Мамхегов Р.М., Применение активированных и органомодифицированных слоистосиликатных глин Герпегежского месторождения в разработке композитного полиэтилентерефталата с повышенными барьерными свойствами / Р.М. Мамхегов, А.Т. Цурова, С.Ю. Хаширова // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения Материалы XIV Международной научно-практической конференции. – Нальчик: 2018. – С. 124-129.
 3. Мамхегов, Р.М. Исследование влияния катализаторов, температуры и давления на синтез полифениленсульфида / Р.М. Мамхегов, М.М. Мурзаканова, З.В. Джандигова, Л.С. Мурзамуратова, А.Т. Цурова, С.Ю. Хаширова // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения: Материалы XV Международной научно-практической конференции. – Нальчик: 2019. – С. 268-271.
 4. Мамхегов, Р.М. Влияние режимов термообработки полифениленсульфидов на их термические свойства / А.С. Шабаев, Р.М. Мамхегов, С.Ю. Хаширова, И.В. Долбин // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения: Материалы XV Международной научно-практической конференции. – Нальчик: 2019. – С. 428-432.
 5. Мамхегов, Р.М. Методика очистки полифениленсульфида / З.В. Джандигова, Л.С. Мурзамуратова, М.М. Мурзаканова, С.Ю. Хаширова, Р.М. Мамхегов // Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Перспектива-2019. – Нальчик: 2019. – С. 143-146.

Патенты

1. Патент РФ № 2657245 15 Способ получения полифениленсульфидов / С.Ю. Хаширова, Р.М. Мамхегов, К.Т. Шахмурзова, А.Э. Байказиев, А.С. Виндижева 09.06.2018. Бюл. № 16.
2. Патент РФ № 2700417 С1 Способ получения суперконструкционных полифениленсульфидов / С.Ю. Хаширова, А.А. Жанситов, М.М. Мурзаканова, К.Т. Шахмурзова, Э.В. Хакяшева, Р.М. Мамхегов, Л.С. Мурзамуратова 17.09.2019. Бюл. № 26.
3. Патент РФ № 2702006 С1 Способ получения полимерного материала / С.Ю. Хаширова, З.В. Джандигова, Ж.И. Курданова, Р.М. Мамхегов, А.А. Жанситов, Э.В. Хакяшева, К.Т. Шахмурзова, М.М. Мурзаканова 03.10.2019. Бюл. № 28.