

На правах рукописи

ШАХМУРЗОВА КАМИЛА ТИМУРОВНА

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИЭФИРКЕТОНА
И СОПОЛИМЕРОВ НА ЕГО ОСНОВЕ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В
АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ**

Специальность 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нальчик – 2019

Работа выполнена на кафедре органической химии и высокомолекулярных соединений федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» (г. Нальчик)

Научный руководитель:

Хаширова Светлана Юрьевна
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты:

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

Кумыков Руслан Машевич
доктор химических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет им. В.М. Кокова» (г. Нальчик), профессор кафедры технологии продуктов общественного питания и химии

Ведущая организация:

федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук (ИПХФ РАН), г. Черноголовка

Защита диссертации состоится «29» марта 2019 г. в 15:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.076.09 при ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» по адресу: 360004, КБР, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, главный корпус, ауд. 203.

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

Автореферат разослан «___» _____ 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
к.х.н.

Долбин Игорь Викторович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Создание новых перспективных полимерных материалов, способных перерабатываться с применением аддитивных технологий является важнейшим этапом развития химии и технологии высокомолекулярных соединений. Среди таких материалов особое место занимают полиэфиркетоны, которые сочетают высокие физико-механические показатели с теплостойкостью, огнестойкостью, устойчивостью к агрессивным средам и высоко востребованы авиакосмической, электронной, машиностроительной, электротехнической, медицинской промышленностью. В то же время, расширение областей их применения в современных технологиях, к которым относится 3D-печать, зависит от ряда требований, предъявляемых к их эксплуатационным, термическим и технологическим характеристикам. В связи с этим крайне важной задачей является выявление основных факторов, которые определяют получение полиэфиркетонов с макромолекулярной структурой, которая обеспечит сочетание высоких эксплуатационных свойств (термо- и теплостойкости, деформационно-прочностных характеристик) с высокой технологичностью для переработки в изделия методом 3D-печати. Не менее важным является синтез новых мономеров и направленный синтез сополиэфиркетонов на их основе, обладающих улучшенной перерабатываемостью методом 3D-печати с сохранением высоких термических и деформационно-прочностных характеристик.

В связи с этим, наряду с получением новых полимеров, остаются актуальными исследования, связанные с совершенствованием способа синтеза, с целью оптимизации свойств полиэфиркетонов, а также их модификации.

Цель работы заключалась в получении полиэфиркетонов и сополиэфиркетонов с улучшенным комплексом свойств, необходимых для применения в различных методах 3D-печати, разработке новых мономеров на основе терефталойлхлорида и 4-хлордифенилсульфона и направленном синтезе сополиэфиркетонов на их основе для создания термостойких, высокопрочных, технологичных полимерных материалов для аддитивных технологий.

Основные задачи работы заключались в следующем:

1. изучение взаимосвязи закономерностей синтеза полиэфиркетонов с их реологическими, термическими свойствами и механическими свойствами;
2. установление кинетических характеристик процессов термического разложения полиэфиркетонов в зависимости от условий получения, определяющих термическую стабильность полимеров;
3. исследование состава и количества продуктов деструкции полиэфиркетонов и установление закономерностей их термических превращений;
4. синтез статистических сополимеров на основе 1,4-дигидроксибензола и 4,4'-дигидроксидифенила и исследование влияния структуры сополимеров на их физико-механические и термические свойства;
5. синтез нового мономера на основе производной терефталевой кислоты и 4-хлордифенилсульфона и исследование его свойств;
6. синтез статистических сополиэфиркетонов на основе нового мономера и исследование влияния состава сополимеров на физико-химические, реологические и термические свойства;
7. исследование возможности применения синтезированных полиэфиркетонов и сополимеров на их основе в аддитивных технологиях.

Научная новизна. Впервые разработаны отечественные полимерные материалы перспективные для 3D-печати на основе полиэфиркетонов различного химического строения.

Исследованы ранее не изученные сополиэфиркетоны на основе 1,4-дигидроксибензола и 4,4'-дигидроксидифенила, обладающие комплексом необходимых свойств для применения в 3D-печати.

Синтезирован новый мономер на основе терефталоилхлорида и 4-хлордифенилсульфона. На основе полученного мономера синтезированы сополиэфиркетоны и изучены их термические свойства.

Проведено комплексное исследование влияния условий синтеза полиэфиркетонов на их термические свойства, характер деструкции, молекулярно-массовое распределение.

Определены закономерности получения полиэфиркетонов со строго заданными значениями молекулярно- массовых характеристик, размером и формой частиц полимерного порошка, требуемым интервалом между температурой плавления и кристаллизацией для применения в 3D-печати.

С помощью усовершенствованных хроматографических методов изучены термические превращения полиэфиркетонов при температурах переработки методом 3D-печати и установлены кинетические характеристики процессов термического разложения полиэфиркетонов в зависимости от структуры и условий их получения.

Практическая значимость. Проведенные в данной работе исследования позволили разработать методику синтеза полиэфиркетонов с улучшенными эксплуатационными характеристиками для применения в различных методах 3D-печати – селективном лазерном спекании и послойном нанесении расплавленной полимерной нити. Полученные в результате работы полимерные материалы могут быть использованы для создания высокопрочных и теплостойких конструкционных изделий сложной формы с использованием аддитивных технологий для авиакосмической, нефтегазовой, электротехнической, электронной промышленности, медицины и других отраслей.

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 взаимосвязи закономерностей синтеза полиэфиркетонов с их реологическими, термическими и механическими свойствами;
- результаты исследования термических превращений полиэфиркетонов при температурах переработки в зависимости от структуры и условий получения;
- результаты исследования синтеза и свойств статистических сополимеров на основе 1,4-дигидроксибензола и 4,4'-дигидроксиdifенила;

- новый мономер на основе терефталоилхлорида и 4-хлордифенилсульфона и методика его синтеза;
- результаты исследования синтеза статистических сополиэфиркетонов на основе нового мономера и влияния состава сополимеров на физико-химические и реологические свойства;
- результаты изучения возможности применения синтезированных полиэфиркетонов и сополимеров на их основе в аддитивных технологиях.

Личный вклад автора. Все исследования проводились автором лично или при его непосредственном участии. Автору принадлежит решающая роль в постановке задач научного исследования и 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 работы докладывались и обсуждались на Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. "Перспектива-2015" (г. Нальчик, 2015 г.); XII, XIV Международных научно-практических конференциях "Новые полимерные композиционные материалы" (г. Нальчик 2016 г., 2018 г.), XIV Международной Санкт-Петербургской конференции молодых ученых "Современные проблемы науки о полимерах" (г. Санкт-Петербург, 2018 г.); III Всероссийской научно-технической конференции «Полимерные композиционные материалы производственные технологии нового поколения» (г. Москва, 2018 г.).

Публикации результатов. По материалам диссертации опубликовано 8 печатных работ, из них 3 статьи в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России; в наукометрической базах данных Web of Science и Scopus зарегистрировано 3 публикации, получено 2 патента.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения и списка цитируемой литературы, включающего 243 наиме-

новании. Работа изложена на 129 страницах, содержит 39 рисунков, 16 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы и выбранного направления исследования, обозначена общая характеристика диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

Глава 1 содержит литературный обзор, в котором анализируются имеющиеся данные, касающиеся синтеза ароматических полиэфиркетонов и их сополимеров. Также рассмотрены основные вопросы, связанные с применением полимерных материалов в аддитивных технологиях. Анализ литературных источников подтвердил актуальность рассматриваемой темы и позволил сформулировать задачи диссертационной работы.

Глава 2 включает основные объекты исследования и их характеристики. Представлены методики синтеза. Приведены и охарактеризованы методы исследования, использованные в работе для изучения структуры и физико-химических свойств разработанных материалов.

ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 Оптимизация методики синтеза полиэфирэфиркетона для получения материала, применимого в 3D-печати

На сегодняшний день известно множество способов 3D-печати, где полимерные материалы могут использоваться в виде порошков, нитей, смолы и т.д. При этом наиболее широко используемыми методами, которые позволяют получать конкретные рабочие детали для различных конструкций и узлов, являются методы селективного лазерного спекания (SLS) и послойного нанесения расплавленной полимерной нити (FDM).

Как известно, 3D-печать методом SLS предъявляет особые требования к полимерным порошкам. Для обеспечения качественного спекания ПЭЭК необходимо, чтобы полимер имел отдаленные друг от друга не менее чем на 25 °С температурно-фазовые переходы (плавления и кристаллизации), сфе-

рическую форму частиц с размером 40-70 мкм и насыпную плотность не менее 0,25 г/см³.

С целью получения полимерного материала, удовлетворяющего вышеуказанным требованиям, было исследовано влияние условий синтеза на реологические, термические и физико-механические свойства полиэфирэфиркетона.

3.1.1 Регулирование реологических характеристик ПЭЭК путем изменения соотношения мономеров

Основными способами регулирования длины макромолекулы полимера в процессе синтеза являются: изменение соотношения исходных мономеров и введение монофункционального реагента.

С целью изучения влияния соотношения мономеров на реологические свойства ПЭЭК, проводили его синтез при одинаковых температурно-временных режимах (320 °С, 5 ч) в дифенилсульфоне при одновременной загрузке 1,4-дигидроксибензола (ГХ) и 4,4'-дифторбензофенона (ДФБФ). Синтез ПЭЭК проводили с использованием карбоната калия в качестве щелочного агента. При этом предпочтение было отдано проведению синтезов ПЭЭК при избытке дигалогенсодержащего мономера – 4,4'-дифторбензофенона от 0,5 до 4%. Это связано с тем, что полимеры, содержащие галогеновые концевые группы, являются более термо-, огне- и гидролитически стойкими по сравнению с полимерами, имеющими концевые гидроксильные группы.

Как и следовало ожидать, использование в процессе поликонденсации избытка ДФБФ приводит к снижению приведенной вязкости и повышению ПТР (таблица 1).

Таблица 1 – Зависимость приведенной вязкости и ПТР синтезированных ПЭЭК от количества избытка 4,4'-дифторбензофенона

Образец	Избыток ДФБФ, %	$\eta_{\text{прив}}^*$, дл/г	ПТР, г/10мин**
ПЭЭК-1	0,0	0,72	0,15
ПЭЭК-2	0,5	0,50	0,70
ПЭЭК-3	1,0	0,45	2,66
ПЭЭК-4	1,1	0,43	8,60
ПЭЭК-5	1,2	0,37	25,40

Образец	Избыток ДФБФ, %	$\eta_{\text{прив}}^*$, дл/г	ПТР, г/10мин**
ПЭЭК-6	1,5	0,32	52,00
ПЭЭК-7	2,0	0,28	80,00
ПЭЭК-8	3,0	0,18	111,00
ПЭЭК-9	4,0	0,12	-

*- значение приведенной вязкости ($\eta_{\text{прив}}$) было измерено в 0,5% растворе концентрированной серной кислоты

**-ПТР определяли при 380 °С и нагрузке 5 кг

Проведенные исследования по регулированию молекулярной массы (ММ) в процессе синтеза введением монофункционального реагента 4-фторбензофенона (4-ФБФ) показали, что приведенная вязкость синтезированных ПЭЭК сопоставима с полимерами, синтезированными с избытком ДФБФ. Однако, использование в качестве блокиратора макромолекулярной цепи 4-ФБФ при синтезе ПЭЭК неоправданно, как с технологической, так и с экономической стороны ввиду его высокой стоимости.

Таким образом, в качестве блокиратора концевых гидроксильных групп при синтезе ПЭЭК целесообразнее использовать избыток дигалогенсодержащего мономера – ДФБФ, который обеспечивает необходимую полноту блокирования.

3.1.2 Исследование влияния молекулярной массы на термические и физико-механические свойства полиэфирэфиркетонов

Результаты анализа синтезированных ПЭЭК методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) (таблица 2) демонстрируют, что с увеличением концентрации избытка ДФБФ и, как следствие, со снижением молекулярной массы полимеров закономерно снижается температура стеклования. Вместе с тем наблюдается увеличение температуры плавления и кристаллизации ПЭЭК, что связано с большей подвижностью коротких цепей макромолекул, что облегчает их переориентацию при кристаллизации с образованием более совершенных кристаллических структур, обеспечивающих повышение температуры плавления. При этом заметно повышается и степень кристалличности синтезированных полимеров.

Стоит отметить, что с уменьшением значения приведенной вязкости син-

тезированных ПЭЭК температура плавления и кристаллизации увеличиваются не пропорционально относительно друг друга (таблица 2). Так, если температура плавления образца ПЭЭК-9 увеличилась на 14 °С по сравнению с образцом ПЭЭК-1, то разница в значениях их температуры кристаллизации составила 40 °С. Сравнение полученных образцов с зарубежным аналогом ПЭЭК (Vitrex) марки 450Р показывает, что синтезированный ПЭЭК-4 имеет более высокую степень кристалличности при аналогичных термических свойствах.

Таблица 2 – Термические свойства ПЭЭК

Образец	T_c , °С	$T_{кр}$, °С	$T_{пл}$, °С	$X_{кр}$, %
ПЭЭК (Vitrex)	145	297	340	24,40
ПЭЭК-1	150	285	334	19,79
ПЭЭК-2	148	290	335	27,31
ПЭЭК-3	148	294	338	30,65
ПЭЭК-4	147	297	340	31,49
ПЭЭК-5	147	301	341	32,43
ПЭЭК-6	145	309	342	36,45
ПЭЭК-7	142	315	344	42,75
ПЭЭК-8	137	321	347	53,40
ПЭЭК-9	135	326	348	57,00

Таким образом, наблюдается снижение температурного интервала между плавлением и кристаллизацией (рисунок 1) с понижением ММ ПЭЭК.

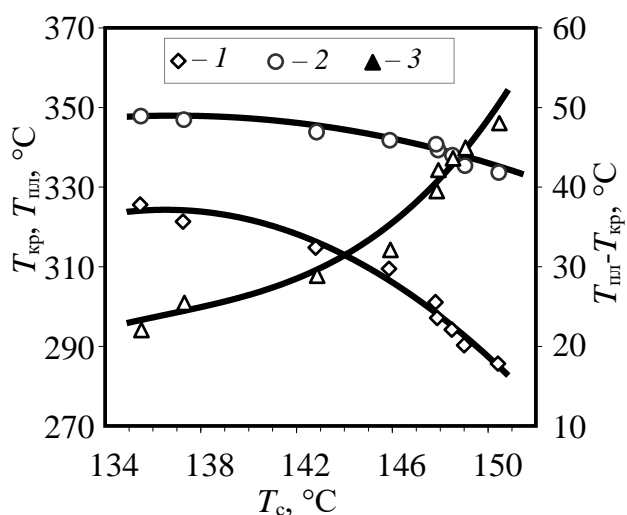


Рисунок 1 – Зависимость температуры кристаллизации $T_{кр}$ (1), плавления $T_{пл}$ (2) и разности между ними $T_{пл} - T_{кр}$ (3) от T_c – температуры стеклования ПЭЭК

Исследование термических свойств, синтезированных ПЭЭК, методом ТГА показало их высокую термостойкость, которая обеспечивается устойчивостью фениленовых циклов. Температура начала разложения для всех син-

тезированных образцов, независимо от их молекулярной массы лежит выше 500 °С (таблица 3).

Таблица 3 – Результаты термогравиметрического анализа ПЭЭК

Образец	T _{2%} , °С	T _{5%} , °С	T _{10%} , °С
ПЭЭК (Vitrex)	510	522	534
ПЭЭК-1	516	530	541
ПЭЭК-2	518	530	542
ПЭЭК-3	513	540	552
ПЭЭК-4	514	542	554
ПЭЭК-5	517	541	551
ПЭЭК-6	519	537	548
ПЭЭК-7	516	535	546
ПЭЭК-8	517	542	551
ПЭЭК-9	509	538	551

Результаты исследования физико-механических свойств, синтезированных ПЭЭК, изготовленных методом литья под давлением, приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Физико-механические свойства ПЭЭК

Образец	A _p , кДж/м ²	E _{изг} , МПа	E _{раст} , МПа	σ _p , МПа	σ _T , МПа	ε _p , %
ПЭЭК-1	н/р*	3600	2850	118,0	105,0	30,0
ПЭЭК-2	н/р	3780	3020	110,0	95,0	82,0
ПЭЭК-3	н/р	3600	3200	105,0	99,3	67,0
ПЭЭК-4	н/р	3740	2970	104,6	96,2	86,0
ПЭЭК-5	н/р	3670	3150	104,0	96,5	85,5
ПЭЭК-6	32,4	3900	3050	90,5	-	5,0
ПЭЭК-7	9,3	4000	3300	68,0	-	3,0
ПЭЭК-8	10,7	4500	3500	63,0	-	2,5
ПЭЭК-9	5,0	4800	-	-	-	-

*н/р- образцы ПЭЭК не разрушаются

Как видно из таблицы 4, с увеличением ММ закономерно снижается жесткость полимера и увеличивается ударная вязкость.

Таким образом, выявлено, что наиболее оптимальным комплексом физико-механических свойств обладают образцы ПЭЭК-4 и ПЭЭК-5. Они характеризуются высокой жесткостью, прочностью и пластичностью, при этом являются высокотехнологичными для переработки.

3.1.3 Исследование влияния условий синтеза на размер частиц порошка ПЭЭК

Для 3D-печати методом SLS полимерный материал используется в виде тонкодисперсного порошка, от характеристик которого зависит качество печати и целевого 3D-изделия.

В процессе исследования влияния условий синтеза на размер образующихся частиц порошка ПЭЭК обнаружено, что образцы с низкой ММ (ПЭЭК-7-9) имеют достаточно маленький размер частиц порошка (10-15 мкм), при этом с повышением ММ наблюдается рост размера частиц. Выявлено, что оптимальный размер частиц (40-70 мкм), необходимый для качественной 3D-печати достигается в процессе синтеза ПЭЭК с 1-1,1% избытком ДФБФ (рисунок 2 в).

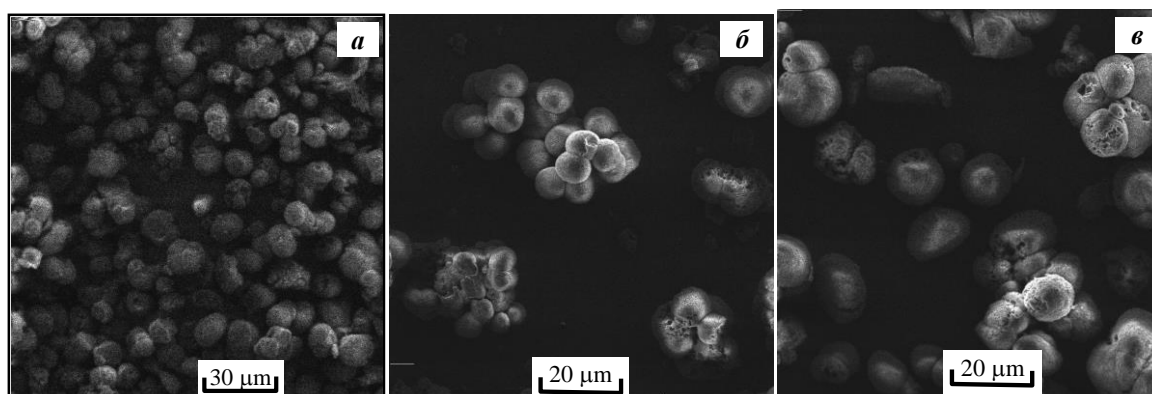


Рисунок 2 – Фотографии СЭМ: а) ПЭЭК-7; б) ПЭЭК-6; в) ПЭЭК-4

Стоит также отметить, что полученные частицы порошка ПЭЭК имеют необходимую сферичность, сыпучесть (30 с), насыпную плотность (0,3-0,4 г/см³) и соответствуют требованиям, предъявляемым к порошкам для равномерного сплавления слоев в процессе SLS.

3.1.4 Исследование термической и термоокислительной деструкции синтезированных ПЭЭК методом газовой хроматографии

При переработке методом 3D-печати суперконструкционные полимеры подвергаются воздействию высоких температур (выше 380 °С), поэтому для более детального и подробного суждения о характере процессов, протекаю-

щих при температурах 3D-печати ПЭЭК-4, методом газовой хроматографии была изучена его термическая и термоокислительная стабильность.

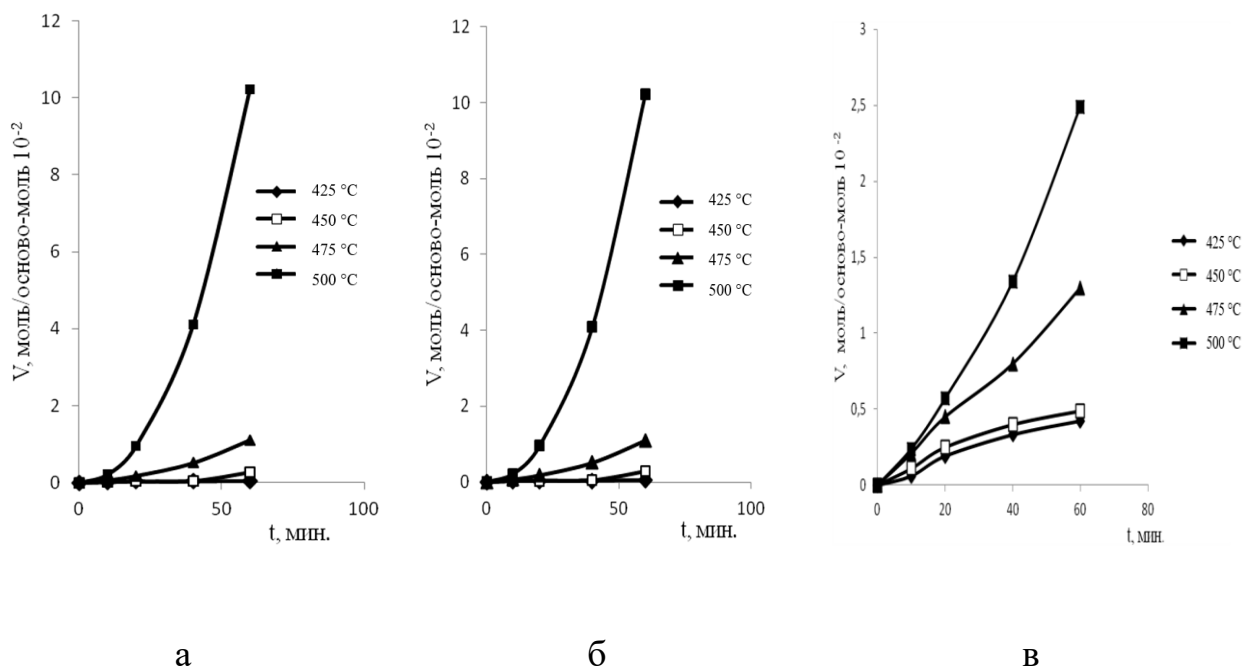


Рисунок 3 - Кинетические кривые выделения: а) CO; б) CO₂; в) H₂ при термоокислительной деструкции образца ПЭЭК-4

Оказалось, что газообразные продукты деструкции (рисунок 3) вплоть до температуры 425 °С практически не образуются, кроме следовых количеств H₂, CO, и CO₂ которые появляются при температуре 400 °С и времени пиролиза более двух часов. При более высоких температурах количество газообразных продуктов увеличивается в 5 раз (500 °С). В данном случае речь идет не только о разрушении связей основной полимерной цепи, но и о разрушении бензольного кольца.

С целью выявления влияния способа блокирования на процессы структурирования ПЭЭК при температурах его переработки методом газовой хроматографии была изучена термическая деструкция образцов ПЭЭК, синтезированных с блокированием 4-ДФБ, ДФБФ и без блокирования. На кинетических кривых образования водорода (рисунок 4) видно, что выход водорода для образцов, синтезированных с блокированием 4-ФБФ и ДФБФ, практически не отличается. Однако для блокированных образцов он существенно ниже, чем для образца ПЭЭК, синтезированного без блокирования при экви-

МОЛЬНОМ СООТНОШЕНИИ МОНОМЕРОВ.

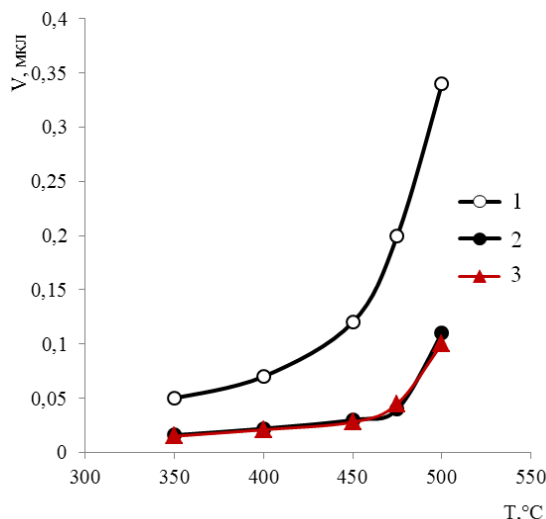


Рисунок 4 – Кинетические кривые выделения водорода при термической деструкции образцов ПЭЭК: без блокировки концевых групп (1), блокировка 4-ФБФ (2), блокировка ДФБФ (3)

Проведенные исследования показали, что оптимизация методики синтеза и правильный выбор соотношения мономеров позволяют исключить дополнительную стадию введения монофункционального реагента и обеспечить, как показали хроматографические исследования, блокирование концевых функциональных групп в полном объеме.

3.1.5 Апробация 3D-печати ПЭЭК методом послойного нанесения расплавленной полимерной нити

С целью апробации синтезированных ПЭЭК в 3D-печати методом послойного нанесения расплавленной полимерной нити (FDM) была получена нить соответствующего диаметра (1,75 мм).

В процессе печати ПЭЭК наблюдалась сильная усадка и коробление образцов, что делало печать невозможной. Данный факт связан со значительной деформацией ПЭЭК, которая возникает в результате интенсивной кристаллизации при остывании расплава. Температура кристаллизации ПЭЭК из расплава очень высока и обеспечение необходимых температурных условий в камере 3D-принтера весьма затруднительно. Проблемы, возникшие во время 3D-печати, решали путем предварительной укладки рыхлой подложки из ПЭЭК для обеспечения высокой адгезии образца к рабочему столу принтера, с последующей печатью стандартных образцов для испытаний.

Как видно из таблицы 5 упруго-прочностные свойства напечатанных

образцов из ПЭЭК не уступают литьевым. Однако напечатанные образцы характеризуются хрупким характером разрушения при растяжении и низким относительным удлинением.

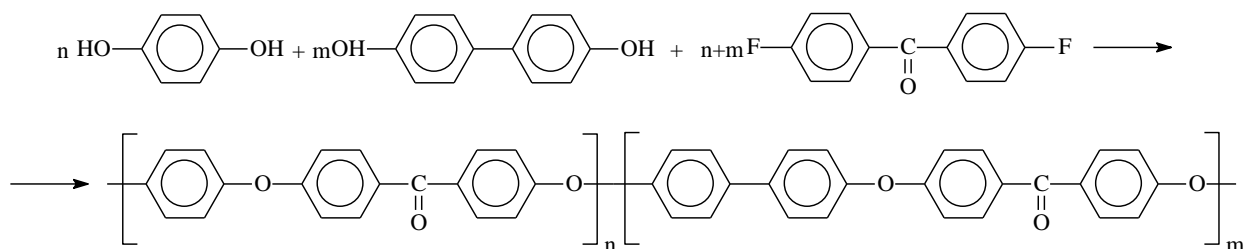
Таблица 5 – Физико-механические свойства образцов ПЭЭК-4, полученных методом FDM и литья под давлением

Состав	$E_{изг}$, МПа	$E_{раст}$, МПа	σ_p , МПа	σ_T , МПа	ε , %
ПЭЭК-4 литье	3740	2970	104,6	96,2	86,0
ПЭЭК-4 печать	3900	3100	43,0	-	1,6

Таким образом установлена возможность использования синтезированных ПЭЭК в печати методом FDM, однако данный процесс сопряжен со значительными затратами материала и ограниченностью геометрии печатаемых изделий, что связано с высокой скоростью кристаллизации ПЭЭК.

3.2 Синтез сополиэфиркетонов на основе 1,4-дигидроксибензола и 4,4'-дигидроксибифенила

С целью снижения степени кристалличности с сохранением термических и физико-механических свойств и с учетом закономерностей, выявленных при изучении синтеза гомополимера, были синтезированы сополиэфиркетоны (СПЭК) с фрагментами 4,4'-дигидроксибифенила (ДГДФ).



Синтез СПЭК проводили в условиях аналогичных синтезу гомополимеров. В качестве нуклеофильного реагента использовали смеси бисфенолов: ГХ и ДГДФ в различных соотношениях (таблица 6).

В результате проведенных исследований синтеза СПЭК установлена оптимальная концентрация избытка (1,2%) ДФБФ, приводящая к образованию сополимеров с приведенной вязкостью 0,48-0,51 дл/г.

Таблица 6 – Условия синтеза и приведенная вязкость СПЭК

Сополимер	Условия синтеза		$\eta_{\text{прив}}^*$, дл/г
	τ , ч	T, °C	
СПЭК-25 (ГХ:ДГДФ=75:25)	5	320	0,51
СПЭК-50 (ГХ:ДГДФ=50:50)			0,54
СПЭК-75(ГХ:ДГДФ=25:75)			0,48

Структура синтезированных сополимеров подтверждена методом ИК-спектроскопии (рисунок 5). На спектрах наблюдаются все полосы поглощения характерные для данного класса полимеров. Резкий пик в области 1646 см^{-1} связан с колебаниями С=О группы, пики в области 1300-1100 см^{-1} относятся к колебаниям С-О-С. Небольшие полосы с пиками в области 3040-3062 см^{-1} соответствуют колебаниям С-Н- связей. Интенсивные пики в области 1592 и 1489 см^{-1} относятся к колебаниям С=С ароматического кольца. При этом с повышением содержания ДГДФ происходит увеличение интенсивности пиков в области 1268, 1220 и 1234 см^{-1} , соответствующих колебаниям -С-Н связей ароматического кольца.

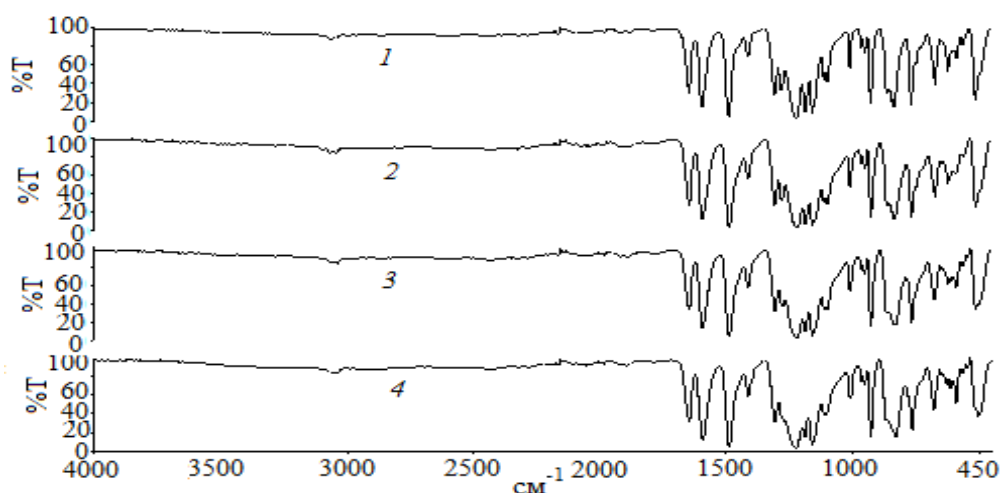


Рисунок 5 – ИК-спектры синтезированных сополиэфиркетонов: 1- ПЭЭК; 2- СПЭК-25; 3- СПЭК-50; 4- СПЭК-75

Методом ДСК установлено, что синтезированные сополимеры являются более аморфными полимерами в сравнении с гомополимером, при этом их степень кристалличности закономерно уменьшается, а температура стеклования повышается с увеличением концентрации ДГДФ (таблица 7).

Таблица 7 – Термические свойства сополиэфиркетонов

Образец	$T_{пл}$, °С	$\Delta H_{пл}$, Дж/г	$T_{кр}$, °С	$X_{кр}$, %	T_c , °С	$T_{2\%}$, °С	$T_{5\%}$, °С	$T_{10\%}$, °С
ПЭЭК	342	60,14	312	46,2	138	516	534	546
СПЭК-25	325	50,84	254	39,1	151	525	541	549
СПЭК-50	324	41,36	248	31,8	155	516	538	555
СПЭК-75	325	38,60	245	29,7	161	514	533	550

*Степень кристалличности ПЭЭК и СПЭК вычислялась по формуле $\chi_{cr} = \Delta H_m * 100 / \Delta H_{mo}$, где ΔH_m - энтальпия плавления, ΔH_{mo} - энтальпия плавления ПЭЭК в абсолютно кристаллическом состоянии (130 Дж/г).

Термостойкость синтезированных сополимеров, как видно из таблицы 7, практически не меняется, при этом для всех сополимеров температура начала деструкции, соответствующая потере 2% массы, находится выше 500 °С.

Физико-механические свойства синтезированных сополиэфиркетонов приведены в таблице 8.

Таблица 8 – Физико-механические свойства сополиэфиркетонов

Состав	ПТР, г/10 мин	A_p , кДж/м ²	$E_{изг}$, МПа	$E_{раст}$, МПа	σ_p , МПа	σ_t , МПа	ε , %
ПЭЭК	6,5	н/р	3600	2850	118,0	105	73
СПЭК-25	11,8	н/р	3210	3010	105,5	103	86
СПЭК-50	13,35	н/р	2850	2700	98,5	97	81
СПЭК-75	15,0	н/р	2610	1940	94,0	85	79

Из таблицы 8 видно, что синтезированные сополимеры обладают высокой ударной вязкостью при сохранении модуля упругости на хорошем уровне. При этом данные материалы обладают оптимальным значением показателя текучести расплава необходимым для качественной печати изделий методом FDM.

3.2.1 Апробация синтезированных сополиэфиркетонов в 3D-печати методом FDM

Апробация в 3D-печати проведена для образца сополимера СПЭК-50. Испытание напечатанных образцов из синтезированного сополимера показало (таблица 9), что модули упругости при изгибе и растяжении, а также прочность при разрыве имеют высокие значения и близки к свойствам образцов полученных методом литья под давлением.

Таблица 9 – Физико-механические свойства образцов СПЭК, полученных методом FDM и литья под давлением

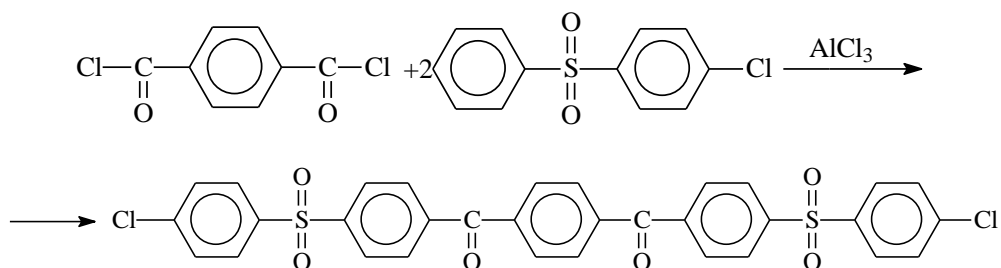
Состав	Е _{изг} , МПа	Е _{раст} , МПа	σ _p , МПа	σ _т , МПа	ε, %
СПЭК-50 литье	2850	2700	98,5	97	81
СПЭК-50 печать	3120	2500	67,0	-	4,4

Следует отметить, что печать из полимерной нити на основе синтезированного СПЭК-50 проходила без проблем, а изделия в виде брусков и лопаток напечатались без дефектов, ввиду более низкой скорости кристаллизации в сравнении с гомополимером.

Таким образом, показано, что регулирование надмолекулярной структуры ПЭК путем введения 4,4'-дигидроксидифенила позволяет значительно повысить качество 3D-печати методом FDM, а полученные образцы по своим физико-механическим свойствам не уступают не только литьевым аналогам, но и превосходят на 20-40 % такие суперконструкционные полимеры, как полифениленсульфон и полиэфиримид, используемые в настоящее время в 3D-печати.

3.3 Синтез нового мономера на основе терефталоилхлорида и 4-хлордифенилсульфона и сополимеров на его основе

С целью расширения марочного ассортимента суперконструкционных материалов был проведен синтез мономера новой структуры на основе терефталоилхлорида (ТФХ) и 4-хлордифенилсульфона (4-ХДФС) методом электрофильного замещения по реакции Фриделя-Крафтса:



Данный мономер электрофильной природы, содержащий реакционно-способные галогеновые концевые группы, может вступать в реакцию с мономерами, имеющими нуклеофильную природу с образованием различных полимеров.

Строение и состав полученного мономера (М-I) подтверждены ИК-спектроскопией (рисунок 6).

На ИК-спектрах присутствуют полосы поглощения в области 3093, 1106 см^{-1} относящиеся к колебаниям $-\text{C}-\text{H}_{\text{аром}}$ связей. Интенсивные полосы поглощения в области 1578 и 1474 см^{-1} связаны со скелетными колебаниями углерод-углеродных связей. Проявляющиеся на спектрах пики в области 699, 720, 739 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям $-\text{C}-\text{S}$ связей, пики в области 1278, 1319, 1153 см^{-1} сульфо-группе, а пик в области 1716 см^{-1} кето-группе.

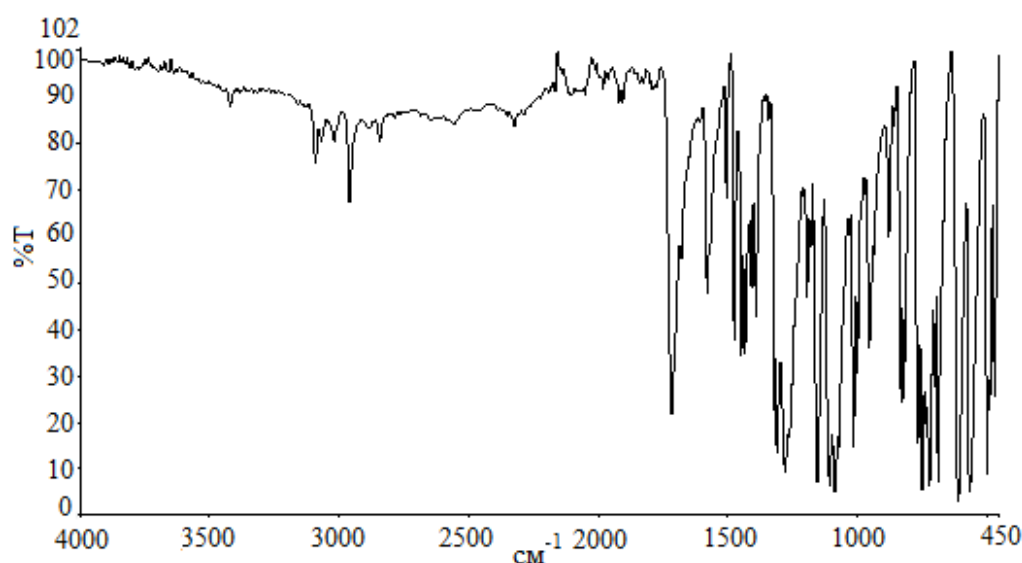


Рисунок 6 – ИК спектры мономера М-I

Термические свойства синтезированного мономера приведены в таблице 10.

Таблица 10– Термические свойства мономера М-I

Мономер	$T_{\text{кр}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$T_{2\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{5\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{10\%}, ^\circ\text{C}$
М-I	48	82	130	150	167

Мономер (М-I) хорошо растворяется во многих полярных и неполярных растворителях, что позволяет проводить синтез полимеров на его основе в различных растворителях (метаноле, ацетоне, хлороформе, 1,2-дихлорэтане, диметилацетамиде и др.)

На основе нового мономера были синтезированы два сополимера следующего состава: СПЭК(I)/М-I (ГХ:М-I:ДФБФ/1:0,25:0,75) и СПЭК(II)/М-I

(ГХ:ДГДФ:М-І:ДФБФ/0,25:0,75:0,25:0,75).

На рисунке 7 представлены ИК-спектры синтезированных сополиэфиркетонов на основе мономера М-І. Появление небольших пиков в области 699, 740 и 1150 см^{-1} свидетельствуют о присутствии в структуре синтезированных СПЭК сульфо-группы. Расширение пика в области 1268 см^{-1} в структуре (2) связано с валентными колебаниями $-\text{C}-\text{H}_{\text{аром}}$, что, очевидно, обусловлено введением в структуру ДГДФ.

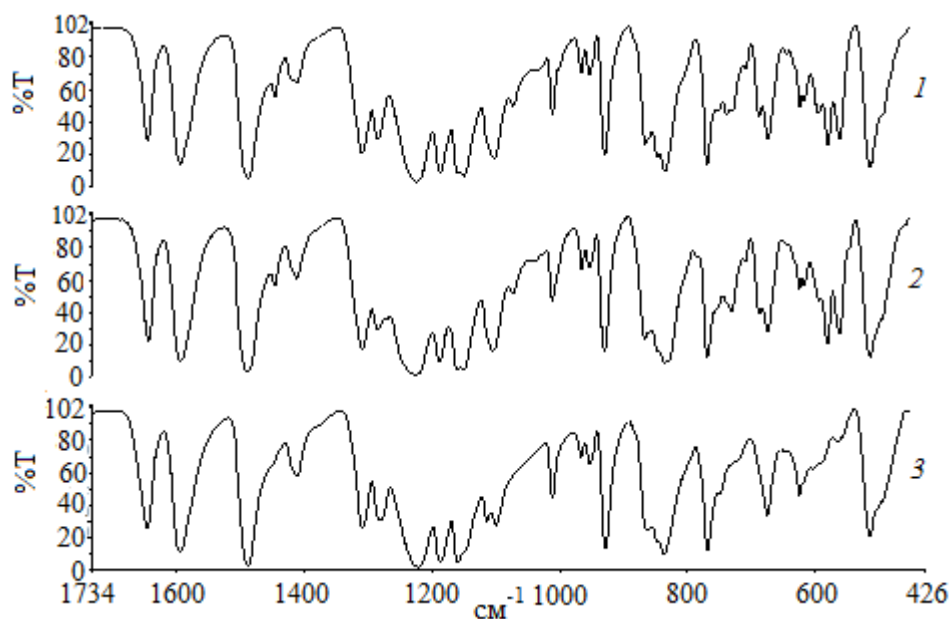


Рисунок 7 – ИК спектры 1- СПЭК(I)/М-І; 2 - СПЭК(II)/М-І; 3-ПЭК

Термические свойства синтезированных сополиэфиркетонов приведены в таблице 11.

Таблица 11 – Термические свойства синтезированных сополиэфиркетонов новой структуры.

Образец	$T_c, ^\circ\text{C}$	$T_{кр}, ^\circ\text{C}$	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$X_{кр}, \%$	$T_{2\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{5\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{10\%}, ^\circ\text{C}$
СПЭК(I)/М	211	295	323	39,75	450	477	504
СПЭК(II)/М	109	262	298	34,38	453	479	506

Синтезированные сополимеры являются кристаллическими и достаточно термостойкими, температура начала деструкции лежит выше 450 $^\circ\text{C}$. Полученные результаты демонстрируют перспективность дальнейших исследований новых сополиэфиркетонов для применения в качестве материалов для 3D печати.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных в диссертационной работе комплексных исследований по выявлению зависимости физико-химических свойств полиэфиркетонов от молекулярной массы и способа блокирования концевых гидроксильных групп, определены основные закономерности синтеза, позволяющие получать полиэфиркетоны с оптимальными термическими, реологическими и физико-механическими свойствами необходимыми для качественной печати 3D-изделий.

Совокупность полученных экспериментальных результатов позволяет сделать следующие выводы:

1. В результате изучения взаимосвязи закономерностей синтеза полиэфиркетонов с их реологическими, термическими и физико-механическими свойствами впервые разработаны отечественные полимерные материалы на основе полиэфиркетонов различного химического строения перспективные для 3D-печати методами послойного нанесения расплавленной полимерной нити и селективного лазерного спекания.
2. Выявлено оптимальное соотношение мономеров при синтезе полиэфиркетона (1-1,1%-ный избыток 4,4'-дифторбензофенона), обеспечивающее сочетание необходимой текучести расплава, размера частиц порошка и широкого температурного интервала между плавлением и кристаллизацией для эффективного применения в аддитивных технологиях с получением 3D-изделий с повышенными показателями физико-механических свойств.
3. Исследованы ранее не изученные сополиэфиркетоны основе 1,4-дигидроксibenзола и 4,4'-дигидроксидифенила и исследовано влияние их структуры на физико-механические и термические свойства. Показано, что повышение содержания 4,4'-дигидроксидифенила в сополимере приводит к снижению степени кристалличности, что повышает технологичность материала для применения в 3D-печати при сохранении высоких деформационно-

прочностных свойств.

4. Синтезирован новый мономер на основе терефталойлхлорида и 4-хлордифенилсульфона. На основе полученных мономеров синтезированы сополиэфиркетоны и изучены их структура и термические свойства. Выявлено, что новые сополиэфиркетоны обладают высокой термостойкостью (более 450 °С) и имеют степень кристалличности 34-40 %.

5. С помощью усовершенствованного газохроматографического метода изучены термические превращения полиэфиркетонов при температурах переработки методом 3D-печати и установлены кинетические характеристики процессов термического разложения полиэфиркетонов в зависимости от структуры и условий их получения.

6. Установлено, что термическая деструкция полиэфиркетонов начинается с разрушения кетонных групп и простых эфирных связей. Разрушение бензольных колец происходит при температурах выше 475 °С. Выявлено влияние степени кристалличности сополимеров на основе 4,4'-дигидроксибензола на их термическую стабильность.

7. Доказана эффективность разработанных полиэфиркетонов и сополимеров на основе 4,4'-дигидроксибензола в качестве материалов для 3D-печати методом послойного нанесения расплавленной полимерной нити. По физико-механическим свойствам полученные 3D-изделия не уступают литьевым. Разработаны порошки полиэфирэфиркетона с необходимым комплексом свойств (насыпная плотность и сыпучесть) для применения в методе селективного лазерного спекания.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях в ведущих рецензируемых научных журналах ВАК РФ

1. Шахмурзова, К.Т. Полиэфиркетоны. Получение, свойства и применение / К.Т.Шахмурзова, Ж.И.Курданова, С.Ю.Хаширова, А.А.Беев, М.Х.Лигидов, С.И.Пахомов, А.К.Микитаев // Известия высших учебных заведений. Серия:

химия и химическая технология. – 2015. – Т. 58. – № 3. – С. 3-11.

2. Шахмурзова, К.Т. Синтез и свойства полиэфиркетонов на основе 1,4-дигидроксibenзола и 4,4-дигидроксидифенила / К.Т.Шахмурзова, А.А.Жанситов, Ж.И.Курданова, А.Э.Байказиев, А.Х.Саламов, С.Ю.Хаширова // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2016. – Т. 6. – № 3. – С. 67-69.

3. Шахмурзова, К.Т. Синтез и свойства полиэфиркетонов для 3D-печати / А.А.Жанситов, А.Л.Слонов, Р.А.Шетов, А.Э.Байказиев, К.Т.Шахмурзова, Ж.И.Курданова, С.Ю.Хаширова // Химические волокна. – 2017. – № 6. – С. 68-73.

Научные статьи в сборниках и материалах конференции

1. Шахмурзова, К.Т. Синтез полиэфиркетонов / К.Т.Шахмурзова, Р.А.Черкесова, М.А.Демьяненко // Материалы международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Перспектива-2015. – С. 203-207.

2. Шахмурзова, К.Т. Синтез и свойства полиэфирэфиркетона и сополимеров на его основе / А.Э.Байказиев, Ж.И.Курданова, А.А.Жанситов, К.Т.Шахмурзова, А.Т.Цурова, Л.Х.Кучменова, А.А.Беев, С.Ю.Хаширова // Новые полимерные композиционные материалы. Материалы XII Международной научно-практической конференции. – 2016. – С. 30-33.

3. Шахмурзова, К.Т. Методы синтеза полиэфирэфиркетона / К.Т.Шахмурзова, Ж.И.Курданова, А.Э.Байказиев, А.А.Жанситов, К.Х.Теунова, С.Ю.Хаширова // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения. Материалы XIV международной научно-практической конференции. – 2018. – С. 246-249.

4. Шахмурзова К.Т. Исследование термических свойств суперконструкционных термопластов для применения в аддитивных технологиях / А.А.Жанситов, И.В.Мусов, А.Л.Слонов, А.Э.Байказиев, К.Т.Шахмурзова, С.Ю.Хаширова // III Всероссийская научно-техническая конференция «Полимерные композиционные материалы производственные технологии нового поколения». – 2018. – С. 123-135.

Перечень публикаций в журналах, индексируемых в международных системах Web of Science, Scopus

1. Shakhmurzova, K.T. Synthesis and properties of polyetheretherketones for 3D printing / A.A.Zhansitov, A.L.Slonov, R.A.Shetov, A.E.Baikaziev, K.T.Shakhmurzova, Zh.I.Kurdanova, S.Yu.Khashirova // Fiber chemistry. – 2018. – V. 49. – № 6. – С. 414-419.
2. Shakhmurzova, K.T. Methods for the Synthesis of Polyethereketone / K.T.Shakhmurzova, Zh.I.Kurdanova, A.E.Baikaziev, K.Kh.Teunova, A.A.Zhansitov, S.Yu.Khashirova // XIV International Scientific and Practical Conference "New Polymer Composite Materials". – 2018. – V. 935. – P. 27-30.
3. Shakhmurzova, K.T. Study of the Effect of Processing Cycles on the Thermo-physical Properties of Polyether Ether Ketone / A.A.Zhansitov, A.S.Shabaev, K.T.Shakhmurzova, Zh.I.Kurdanova, R.M.Mamkhegov, S.Yu.Khashirova // XIV International Scientific and Practical Conference "New Polymer Composite Materials". – 2018. – V. 935. – P. 40-44.

Патенты

1. Патент 2669793 РФ. Способ получения полиэфиркетона / Ж.И.Курданова, А.А.Жанситов, К.Т.Шахмурзова, А.Э.Байказиев, С.Ю.Хаширова. Бюл. № 29 от 16.10.2018.
2. Патент 2673547 РФ. Способ получения полиэфиркетонов / Р.М.Мамхегов, К.Т.Шахмурзова, А.С.Виндижева, А.Э.Байказиев, С.Ю.Хаширова. Бюл. № 34 от 28.11.2018.

Автор выражает глубокую благодарность д.х.н. Мусаеву Ю.И., к.х.н. Жанситову А.А., к.т.н. Слонову А.Л., к.х.н. Шабаеву А.С., к.х.н. Курдановой Ж.И. и всему коллективу центра прогрессивных материалов и аддитивных технологий КБГУ за всестороннюю помощь при выполнении работы.