

На правах рукописи

ШОКУМОВА МИЛАНА УМАТИЕВНА

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АРОМАТИЧЕСКИХ
СОПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нальчик 2026

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:	Беева Джульетта Анатольевна, доктор химических наук, доцент
Официальные оппоненты:	Давлетбаева Ильсия Муллаяновна, доктор химических наук, профессор кафедры «Технологии синтетического каучука» Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань Сторожук Иван Павлович, доктор химических наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией композитных материалов и сплавов Центра НТИ «Цифровое материаловедение: Новые материалы и вещества» Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана», г. Москва
Ведущая организация:	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН», г. Москва

Защита диссертации состоится «06» ноября 2026 г. в 15.00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.308.03 при ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова по адресу: 360004, КБР, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, Главный корпус, Центр общественных инициатив КБГУ.

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

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу: 360004, КБР, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, ученому секретарю диссертационного совета 24.2.308.03 (e-mail: azamat-z@mail.ru).

Автореферат разослан «___» _____ 2026 года

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Жанситов А.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Важные отрасли современной техники, такие как, электронная, авиакосмическая, аддитивные технологии и другие испытывают острую нужду в новых материалах и композитах органической природы, проявляющих высокие значения теплофизических и физико-механических характеристик. К таким материалам можно отнести, полиэфиркетоны (ПЭК), в частности, их важнейшие представители – ароматические полиэфирэфиркетоны (АПЭЭК), ароматические сополиэфирэфиркетоны (АСПЭЭК), ароматические сополиэфирэфирсульфонкетоны (АСПЭЭСК). В настоящее время прочно заняли лидирующие позиции среди современных инженерных пластиков. Однако, стремительное развитие многих современных высокотехнологичных отраслей техники требует от разработчиков – химиков-полимерщиков – создания новых полимерных материалов и композитов с уникальными эксплуатационными характеристиками. Возможности получения таких полимеров можно реализовать как созданием новых технологий, так и получением новых ВМС путем совершенствования уже существующих методов синтеза.

В связи с этим, разработка новых и модернизация существующих методик получения полиэфирэфиркетонов представляет большой научный и практический интерес.

В структуре полиариленэфиров и сополиариленэфиров заложен огромный, пока до конца не раскрытый потенциал, формирующий набор важнейших эксплуатационных характеристик. Не приходится сомневаться, что синтез новых полимерных соединений с разнообразным макромолекулярным дизайном и получение композиций на их основе приведет к созданию материалов нового поколения с заданным комплексом улучшенных эксплуатационных характеристик. Рациональное строение поли- и сополиэфиров путем использования новых исходных мономеров и порядка их связи между собой, можно получать полимерные материалы, которые обладают совокупностью полезных характеристик разных классов полиэфиров, например, полиэфиркетонов, полисульфонов и других.

В некоторых случаях модификация структуры полимеров позволяет синтезировать сополиэфиры, способные к кристаллизации, что особенно важно для аддитивных технологий, в частности, для 3D-печати. Использование смеси мономеров различного строения и химической активности (дифенолов и активированных ароматических ариленидгалогенидов) может позволить получить полимеры с улучшенными характеристиками и оптимизировать процесс синтеза ароматических сополиэфиров. Однако, широкому применению этого класса полимеров и сополимеров (АПЭЭК, АСПЭЭК, АСПЭЭСК) препятствует отсутствие воспроизводимых, масштабируемых методов их синтеза.

Цель работы. В связи с вышеизложенным целью данного исследования было получение новых ароматических полиэфирэфиркетонов (АПЭЭК), сополиэфирэфиркетонов (АСПЭЭК), ароматических сополиэфирэфирсуль-

фонкетонов (АСПЭЭСК) на основе мономеров различного строения и активности, разработка для их синтеза воспроизводимых и масштабируемых методик;

- изучение структуры и свойств полученных полиэфиров;
- исследование возможности модификаций полиэфиров и получение композитов на их основе.

Для достижения цели работы был поставлен и решен ряд **научных задач**:

- исследование температурно-временных, концентрационных режимов нуклеофильных реакций поликонденсации и сополиконденсации при синтезе полиэфирэфиркетонов, сополиэфирэфиркетонов и сополиэфирэфиркетонсульфонов. Определение оптимальных условий, позволяющих получать полимеры и сополимеры с улучшенными показателями физико-механических и теплофизических свойств;
- получение новых АПЭЭК и АСПЭЭК на основе различных дифенолов и дигалогензамещенных ариленов и определение оптимальных условий их синтеза. Исследование возможности оптимизации методов получения полимеров данного класса;
- синтез сополиэфирэфиркетонов, обладающих определенной долей кристалличности и сохраняющих растворимость в органических растворителях;
- исследование процессов заключения АПЭЭК, АСПЭЭК, АСПЭЭСК в полимерную оболочку и получение капсулированных полимерных образцов с целью улучшения их перерабатываемости;
- исследование процессов аппретирования углеволокон и получения наполненных аппретированными углеродными волокнами полиэфирэфиркетонных композитов, обладающих повышенными эксплуатационными показателями.

Научная новизна. В работе впервые на основе ароматических диолов и активированных ароматических дигалогенаренов получены около 40 новых ароматических полиэфирэфиркетонов, сополиэфирэфиркетонов, сополиэфирэфирсульфонкетонов, которые обладают комплексом улучшенных механических свойств, термо-, тепло-, огнестойкостью. В результате исследований предложены способы получения мелкодисперсных АПЭЭК, АСПЭЭК и АСПЭЭСК, имеющих определенные формы и размеры, сочетающие растворимость и кристалличность, перспективные для 3D-технологий.

Впервые исследованы процессы аппретирования углеродных волокон синтезированными полиэфирэфиркетонами, сополиэфирэфиркетонами, получены углеволоконные композиты, обладающие повышенными эксплуатационными показателями.

Исследована возможность капсулирования синтезированных поли- и сополиэфиров; получены материалы с высокими значениями насыпной плотности, меньшими электризуемостью, слеживаемостью и пылеобразованием, что упрощает процессы их дальнейшей переработки.

Новизна работы подтверждается 13 патентами на изобретение РФ.

Практическая значимость. Синтезированные новые АПЭЭК, АСПЭЭК, АСПЭЭСК обладают определенной долей кристалличности, при этом сохраняют растворимость в ряде промышленных растворителей, что расширяет возможности их переработки различными способами. Синтезированные поли- и сополиэфиры благодаря механическим, термо- и теплофизическим свойствам перспективны для применения в качестве основы изделий, работающих в экстремальных условиях эксплуатации.

Капсулированные образцы ароматических полиэфирэфир- и сополиэфирэфиркетонов обладают более высокой (минимум в 7-8 раз) насыпной плотностью, чем у исходных полимеров, не слипаются при хранении, не электризуются, легко перерабатываются методами литья под давлением и экструзии. Материалы можно рекомендовать для использования в 3D-печати в качестве основы композиционных материалов специального назначения.

Комплексная обработка углеродного волокна путем химической и термической активации и аппретирования новыми синтезированными полимерами, позволила получить углеволоконные композиционные материалы с комплексом полезных эксплуатационных характеристик.

Синтезированы новые биосовместимые полимеры, перспективные для применения в медицине. Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ, мнемокод FZZR-2026-0009.

Методы решения научного исследования. Основные эксплуатационные характеристики и строение поли- и сополиэфиров определены методами ИК-спектроскопии («SpectrumTwo» PerkinElmer), турбидиметрического титрования, оптической микроскопии, сканирующей электронной микроскопии, дифрактографии (BRUKER D2 PHASER), термогравиметрического анализа («PerkinElmer» TGA 4000), дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC 4000 фирмы PerkinElmer), ударной вязкости (GotechTestingMachine СТ-7045-MD).

Основные положения, выносимые на защиту

1. Результаты исследований процессов сополиконденсации ароматических диолов с активированными ароматическими диалогенаренами, позволяющие получать АСПЭЭК и АСПЭЭСК с более высокими молекулярными массами.
2. Получение новых ароматических полиэфирэфиркетонов, сополиэфирэфиркетонов, сополиэфирэфирсульфонкетонов и исследование их свойств.
3. Способы получения мелкодисперсных АПЭЭК, АСПЭЭК и АСПЭЭСК, имеющих определенные формы и размеры, сочетающие растворимость и кристалличность.
4. Капсулирование синтезированных поли- и сополиэфиров и получение материалов с высокими показателями насыпной плотности, меньшими значениями электризуемости, слеживаемости и пылеобразования.

5. Исследование аппретирования углеродных волокон синтезированными полиэфирэфиркетонами и сополиэфирэфиркетонами и получение композиций, обладающих повышенными эксплуатационными характеристиками.

Степень достоверности полученных результатов. На корректность полученных в рамках выполнения настоящей диссертационной работы данных указывают применение современных методов исследования, аналитических приборов и оборудования, совпадение опытных результатов с теоретически рассчитанными в пределах допустимой погрешности, воспроизводимость экспериментов.

Материалы исследований, представленные на научных конференциях различных уровней, публикации в рецензируемых журналах и патенты на изобретения, свидетельствуют о достоверности результатов.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы доложены и обсуждены на научных семинарах в Центре прогрессивных материалов и аддитивных технологий КБГУ в 2020-25 гг., на Международных научно-практических конференциях «Новые полимерные композиционные материалы» (г. Нальчик, 2021-25 гг.), IX Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Химические проблемы современности – 2025», г. Донецк, Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых «Перспектива», 2025 г., г. Нальчик.

Публикации. Основные публикации по теме диссертации включают 30 печатных работ, в том числе 10 статей (из которых 7 статей в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК РФ, и 3 статьи, индексируемые в базе данных Scopus), получены 13 патентов на изобретения РФ.

Личный вклад автора. Все результаты экспериментальных данных, приведенные в данной работе, получены автором лично или в соавторстве с непосредственным его участием. Выбор направлений и методов исследования, постановка и решение задач осуществлены совместно с научным руководителем. Соавторы совместных публикаций принимали участие в разработке отдельных экспериментов и обработке их результатов.

Структура и объем диссертации. Диссертация включает введения, литературный обзор по выбранной тематике, экспериментальную часть, обсуждения полученных результатов, выводы, список сокращений и цитируемой литературы. Работа изложена на 144 страницах машинописного текста, содержит 11 таблиц, 55 рисунков, список используемой литературы включает 253 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы, формулируются цель и задачи исследования, определяются объект, предмет и методологическая основа, раскрывается научная новизна и практическая значимость.

Глава 1. Литературный обзор

Литературный обзор включает в себя рассмотрение существующих методов синтеза ПЭК, АПЭЭК, АСПЭЭК и отмечает недостатки традиционных технологий, заключающихся в использовании дорогостоящих и сложных манипуляций синтеза. В этой главе приведён подробный анализ механизмов синтеза полиэфиркетонов: с применением бисфенола и дигалогенбензоидного соединения или галогенфенола, при котором используются щелочные металлы, выбранного из фторида или хлорида калия, рубидия или цезия или их комбинаций; другим методом – является реакция Фриделя-Крафтса; также представлен способ получения полиарилэфиркетонов путем реакции поликонденсации с нуклеофильным замещением. Динамика развития современных перспективных технических решений свидетельствуют о том, что синтетические полимеры, в частности ароматические полиэфиркетоны, сополиариленэфиркетоны и сополиариленэфиркетонсульфоны, с каждым годом, занимают передовые позиции в широком ассортименте органических высокомолекулярных соединений. Исходя из выше сказанного, уделено внимание оценке недостаткам существующих методов синтеза полиэфиркетонов, полиэфирэфиркетонов, ароматических сополиэфирэфиркетонов.

Глава 2. Экспериментальная часть

Вторая глава включает практические аспекты процессов синтеза поли- и сополиэфиров. Представлены методики синтеза. Также приведены и охарактеризованы физико-механические методы исследования, использованные в работе для изучения структуры и физико-химических свойств разработанных материалов.

Глава 3. Ароматические полиэфирэфиркетоны, сополиэфирэфиркетоны, сополиэфирэфирсульфонкетоны и композиты на их основе.

3.1 Разработка усовершенствованного способа синтеза АПЭЭК, АСПЭЭК и АСПЭЭСК в растворах

Данная глава работы посвящена закономерностям синтеза и исследованию свойств ароматических полиэфирэфиркетонов, сополиэфирэфиркетонов, сополиэфирэфирсульфонкетонов и композитов на их основе с повышенными эксплуатационными характеристиками.

Для получения АПЭЭК в растворе используют метод высокотемпературной неравновесной азеотропной поликонденсации. В работе представлена методика проведения высокотемпературных, поликондесационных реакций в растворе, сущность которой заключается в введении в установку для синтеза дополнительной точки контроля за ходом процесса, что позволяет следить за температурой отгоняющихся паров и составом азеотропной смеси и другими физическими и кинетическими параметрами.

Достижение постоянства отслеживаемых физических параметров азеотропной смеси, можно считать временем завершения реакции.

Данная установка была апробирована на синтезе полиэфиров следующих структур (рис. 1):

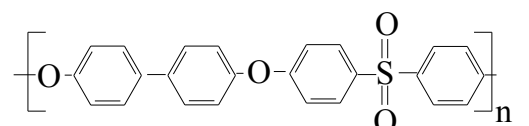
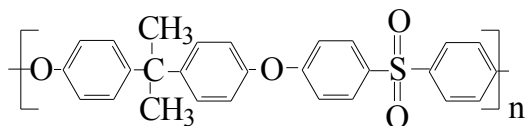
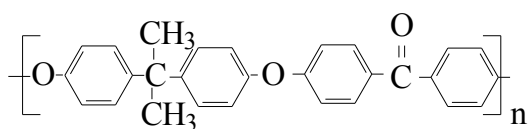


Рисунок 1 – полиэфирэфиркетон (ПЭЭК); (2) – полисульфон; (3) – полифениленсульфон

На рисунке 2 представлены зависимости температур кипения азеотропных смесей ДМАА-Н₂О и МП-Н₂О от времени в реакциях синтеза указанных трех полимеров.

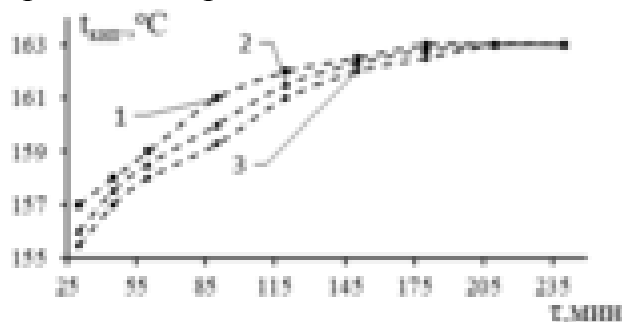


Рисунок 2 – Зависимости температур кипения азеотропных смесей N,N-ДМАА-Н₂О от времени в реакциях синтеза: 1 – АПЭЭК, 2 – ПС, 3 – ПФСн

Зависимости степени завершенности реакций поликонденсации и приведенных вязкостей от времени в N,N-ДМАА в реакциях синтеза полиэфиров представлены на рисунках 3 и 4.

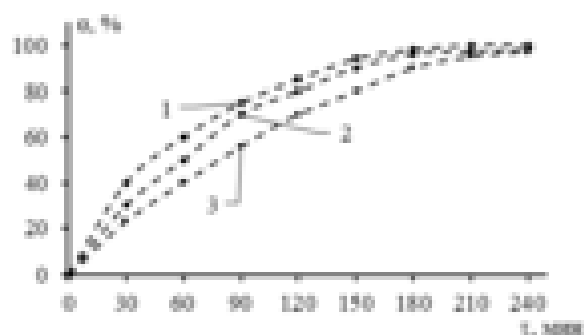


Рисунок 3 – Зависимость степени завершенности реакций поликонденсации в N,N-ДМАА от времени в реакциях синтеза: 1 – ПЭЭК; 2 – ПС; 3 – ПФСн

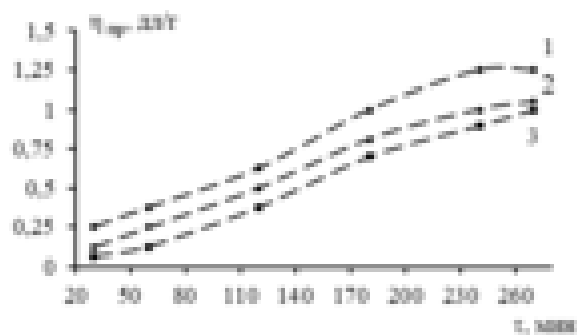


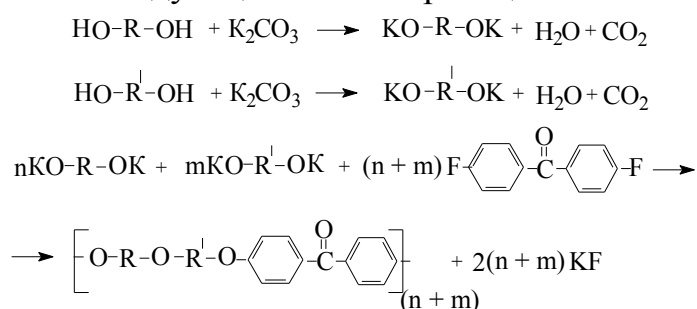
Рисунок 4 – Зависимость приведенной вязкости от времени в реакциях синтеза: 1 – ПЭЭК; 2 – ПС; 3 – ПФСн

Из характера кривых графика 4 следует, что время поликонденсации 3-3,5 часа вполне достаточно, чтобы получить удобные для переработки полимерные субстанции.

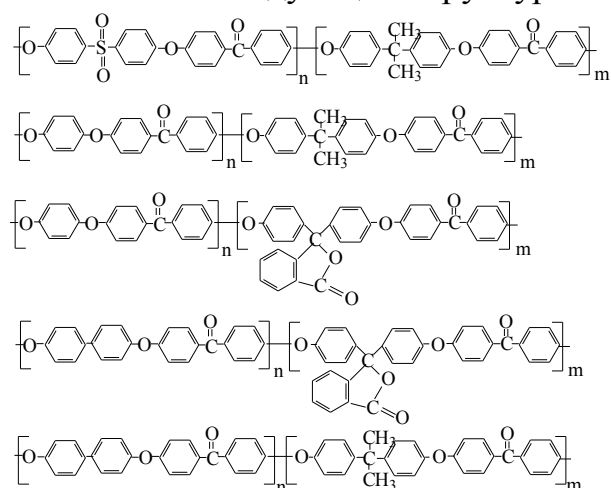
3.2 Некоторые особенности синтеза АСПЭЭК и АСПЭЭСК

В работе исследован вопрос порядка загрузки дифенолов в реакционную емкость и его влияние на свойства получаемых продуктов.

Исходя из этого в работе исследованы влияние порядка загрузки различных по химической природе нуклеофильных реагентов на процессы поли-, и сополиконденсации с ДФБФ и свойства полученных сополимеров. АСПЭЭК получали по следующим схемам реакций:



Синтезированные АСПЭЭК следующих структур:



Представленные АСПЭЭК получены реакцией нуклеофильной высокотемпературной сополиконденсации в среде диполярных апротонных растворителей, преимущественно ДМАА. Проведенные эксперименты по выяснению влияния порядка загрузки диолов в реакционный сосуд, выявили существенную зависимость приведенной вязкости 0,5 %-х растворов АСПЭЭК, от порядка загрузки реагентов.

Из графика 5 следует, что синтезированные при постадийной загрузке дифенолы АСПЭЭК имеют более высокие значения вязкости, чем при одновременной загрузке диолов в реакционную колбу. Причина различия приведенных вязкостей СПЭК объясняется разной химической природой применяемых мономеров, о чем свидетельствуют физико-химические свойства диолов, такие, как относительные показатели кислотности (ΔpK_2) и суммар-

ные сигма-константы Гаммета ($\Sigma\sigma(\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-M})$) определяющие их активность в реакциях нуклеофильного замещения.

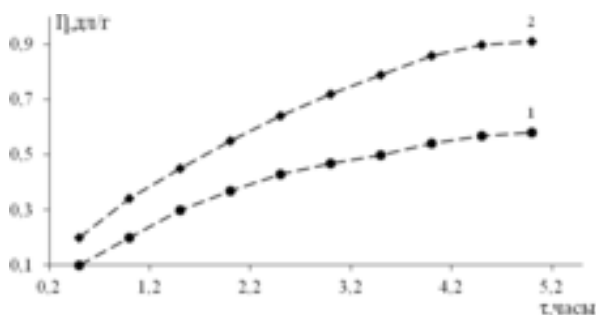


Рисунок 5 – Зависимости приведенной вязкости АСПЭЭК (η) на основе ДОФП и ДОФС (по 50 мол. %) от времени реакции: 1 – одновременная загрузка реагентов; 2 – поэтапная загрузка мономеров

Строение полученных сополимеров подтверждены методом ИК-спектроскопии:

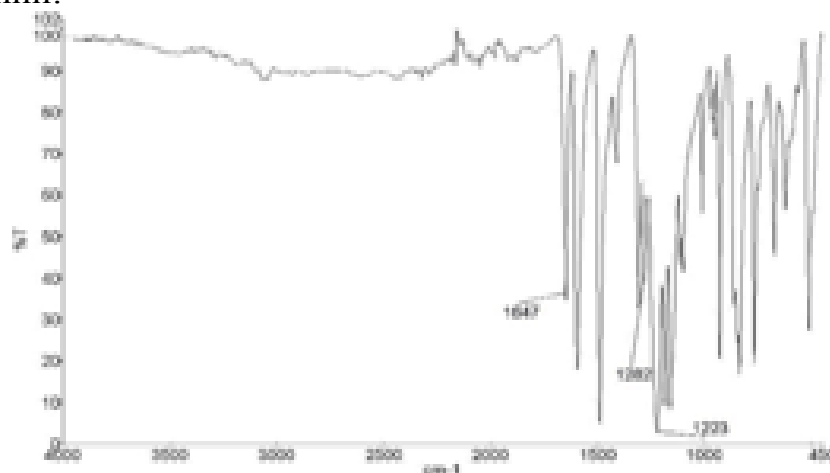


Рисунок 6 – Инфракрасный спектр ароматического полиэфирэфиркетона, синтезированного из 4,4'-дифторбензофенона и 1,4-диоксибензола

На инфракрасных спектрах полиэфирэфиркетонов и сополиэфирэфиркетонов проявляются валентные колебания разных функциональных групп: простая эфирная группа между арильными остатками при 1280-1240 см^{-1} ; карбонильная группа кетона при 1695-1655 см^{-1} ; изопропильная группа при 2955-2975 см^{-1} ; связи углерод арила – атом водорода $\approx 3025 \text{ см}^{-1}$; ариленовых групп при 1610-1570, 1580-1570, 1515-1465; полосы поглощения, при 3600-3300 см^{-1} , отвечающие валентным колебаниям гидроксильных групп не обнаруживаются.

Для определения практического применения синтезированных ароматических полиэфир-, сополиэфирэфиркетонов были исследованы физико-механические и термические свойства.

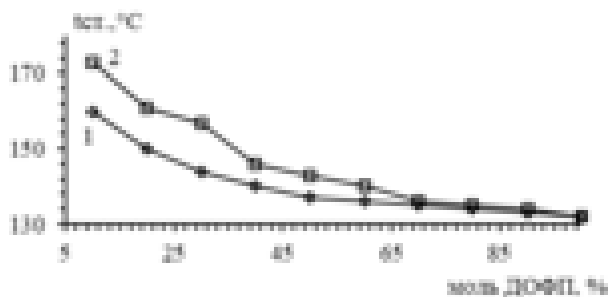


Рисунок 7 – Зависимость температуры стеклования АСПЭЭК (I) от мольного содержания ДОФП. 1 – одностадийная загрузка диолов; 2 – постадийная загрузка диолов

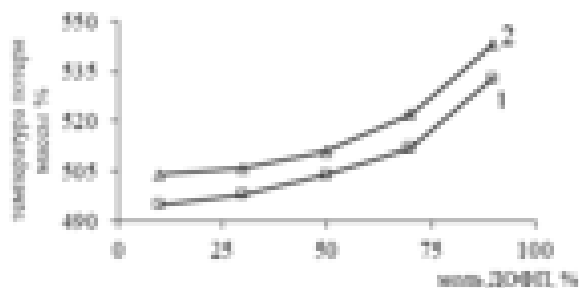


Рисунок 8 – Влияние способа загрузки исходных веществ на температуру 10 %-ной потери массы АСПЭЭК (I): 1 – одностадийная загрузка диолов; 2 – двухстадийная загрузка диолов

Термостойкость синтезированных АСПЭЭК, заметно повышается с повышением содержания ДОФП.

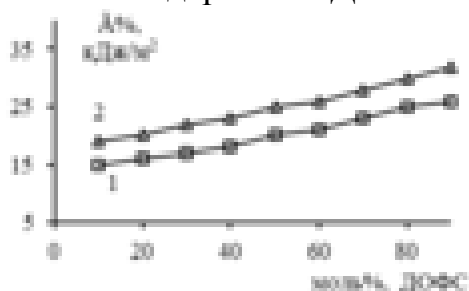
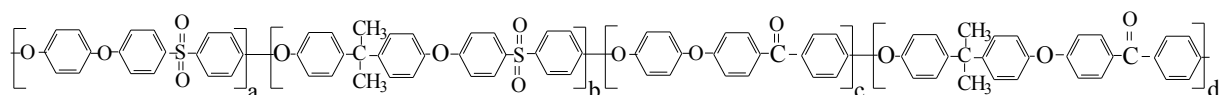


Рисунок 9 – Зависимость удельной ударной вязкости СПЭЭК (I) от мольного содержания 4,4'-диоксифенилсульфона. 1 – одностадийная загрузка диолов; 2 – двухстадийная загрузка диолов

Подобно реакциям приведенным выше были синтезированы новые ароматические сополиэфирэфирсульфонкетоны, одним из представителей которых является данная структура:



Строение сополиэфиров доказаны методом ИК-спектроскопии. На инфракрасных спектрах полиэфирэфиркетонов и сополиэфирэфиркетонов проявляются характерные полосы, соответствующие колебаниям функциональных групп: карбонильной группы 1768 см^{-1} , сульфонильных групп в области 1325 и 1290 см^{-1} , 1164 и 1149 см^{-1} .

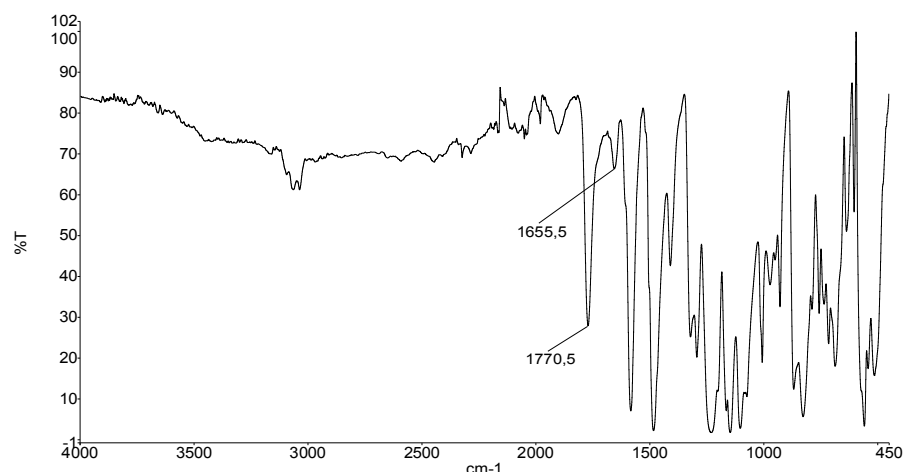
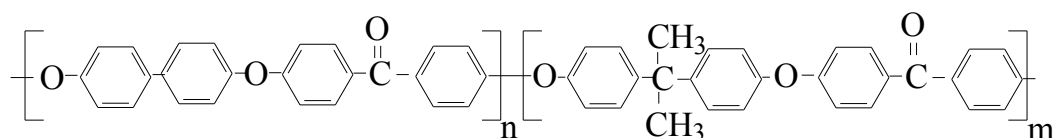


Рисунок 10 – ИК-спектр АСПЭЭК на основе 4,4'-диоксидифенила, 4,4'-диоксифталофенона, 4,4'-дихлордифенилсульфона и 4,4'-дифторбензофенона

Таким образом можно сделать вывод о том, что при поэтапной загрузке реагентов в реакционную емкость, большинство разработанных составов по термостойкости, температуре стеклования, приведенной вязкости и физико-механическим свойствам превосходят полимеры, полученные при одновременной загрузке реагирующих соединений.

3.3 Порошкообразные АПЭЭК, АСПЭЭК и АСПЭЭК

Следующим шагом исследований в данной работе является получение АПЭЭК и АСПЭЭК, находящихся в порошкообразном состоянии, которые имея в своей структуре, наряду с аморфной, также кристаллическую фазу, и могут растворяться в некоторых промышленных растворителях, например:



Синтезированы АПЭЭК и АСПЭЭК в органических растворителях, различной химической природы: диметилсульфоне, дифенилсульфоне, диметилсульфоксиде, N,N-диметилацетамиде, N-метилпирролидоне, или их смесях.

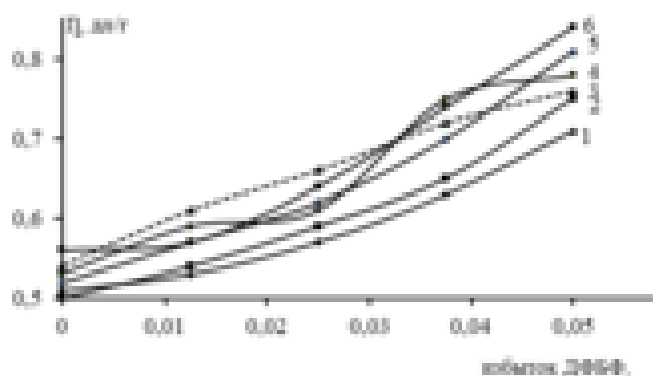


Рисунок 11 – Зависимости приведенной вязкости АСПЭЭК от избыточного количества ДФБФ в разных растворителях и их смесях: 1 – ДМСО; 2 – смеси ДМСО и ДМАА; 3 – N,N-ДМАА; 4 – ДФС; 5 – смеси ДМС и N,N-ДМАА; 6 – смеси ДФС и в N,N-ДМАА

Учитывая экономические соображения, вопросы выделения, очистки конечных продуктов, процесс синтеза АСПЭЭК целесообразно проводить в N,N-диметилацетамиде (кривая 3).

Частицы порошка АСПЭЭК являются сыпучими, по данным оптической микроскопии и ситового анализа, размеры частиц равны 35-60 мкм.

Эти обстоятельства вызывают необходимость экспериментального определения наиболее оптимального количественного соотношения мономеров при синтезе АПЭЭК и АСПЭЭК в каждом конкретном случае.

При содержании ДОФП в количестве 12-35 моль %, полученные сополиэфирэфиркетоны, сохраняя растворимость в некоторых растворителях, имеют также и области кристалличности. Это подтверждается появлением пиков (296,65; 301,9 °C) на кривых ДСК (рис. 13):

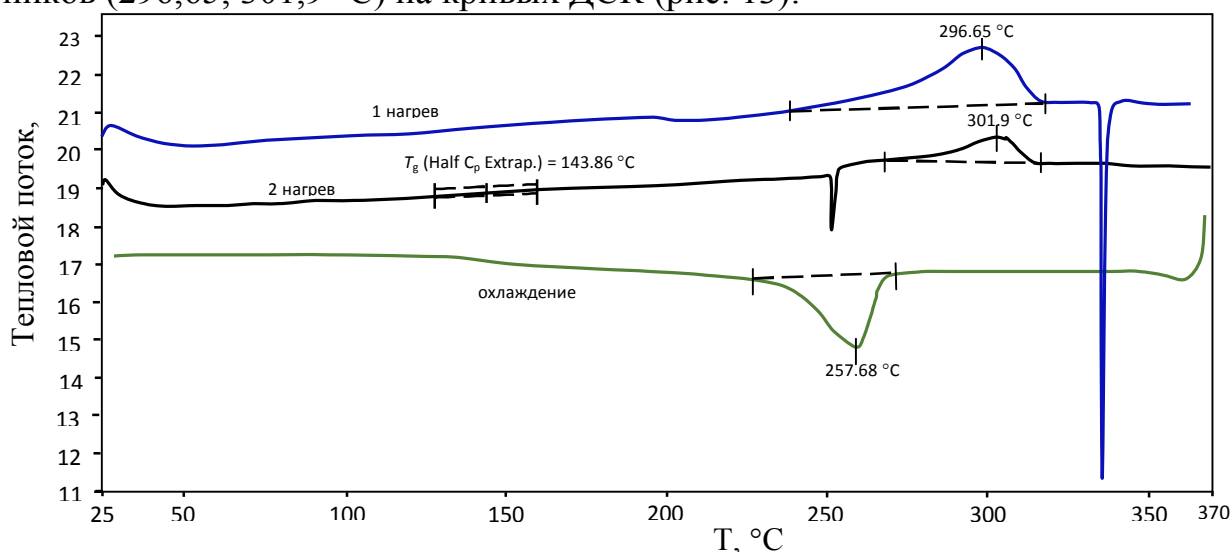


Рисунок 12 – Данные ДСК АСПЭЭК (25 моль % ДОФП, 75 моль % ДОДФ)

Синтезированные АСПЭЭК выгодно отличаются от исходного АПЭЭК более низкой температурой плавления (301,9 °C против 346,95 °C), что важно при процессах переработки и теплостойкости.

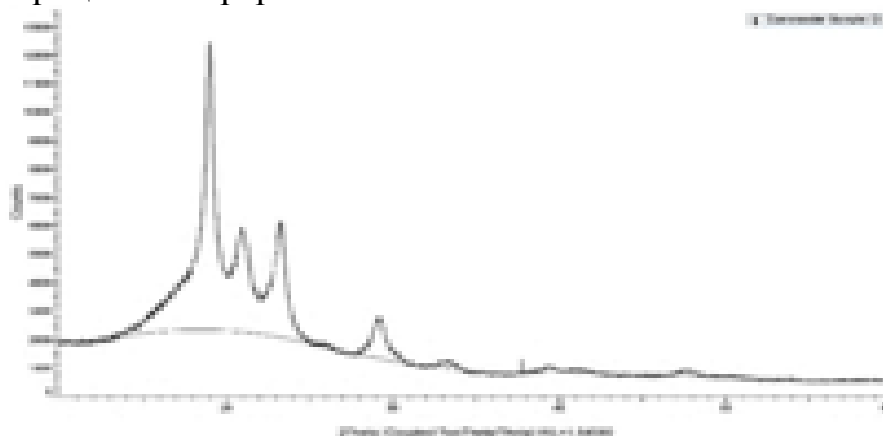
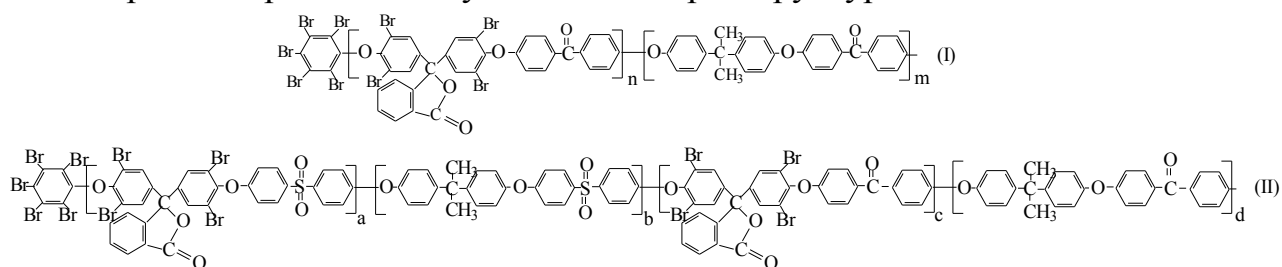


Рисунок 13 – Дифрактограмма образца АСПЭЭК состава: 75 мол. % ДОДФ, 25 мол. % ДОФП

3.4 Синтез и свойства ароматических АПЭЭК, АСПЭЭК и АСПЭЭСК с повышенной огнестойкостью

В работе синтезированы огнестойкие АПЭЭК и АСПЭЭК, так, как перспективны для работы в экстремальных условиях эксплуатации, например авиа- и ракетостроении. Получены полимеры структур:



Выявлены оптимальные температурно-временные и концентрационные режимы получения новых галогенсодержащих АПЭЭК и АСПЭЭК. Для получения ароматических полиэфирэфиркетонов, сополиэфирэфиркетонов и сополиэфирэфирсульфонкетонов, наиболее оптимальным количеством карбоната калия является его избыток в 25 мольных % над расчетным.

Реакции получения новых бромсодержащих ароматических полиэфирэфиркетонов и ароматических АСПЭЭК проведены теми же методами, описанными выше, используя в качестве растворителя N,N-ДМАА.

Отработаны температурно-временные и концентрационные режимы синтеза указанных полимерных субстанций разного молекулярного дизайна. В таблице 1 приводятся некоторые полученные результаты по свойствам ароматических сополиэфирэфиркетонов (II):

Таблица 1 – Некоторые характеристики синтезированного АСПЭЭК (II)

Мольное соотношение	ТГА, температуры потерь мас- сы в воздухе, °С		Т _{ст.} , °С	КИ, %	П _{прив} , дл/г	σ _p МПа
	2 %	10 %				
АСПЭЭК (II) ДОФП:ТБДОФФ						
1,0:0,1:0,9	412	476	238	56,0	0,43	125,2
1,0:0,2:0,8	424	481	230	55,5	0,47	123,1
1,0:0,3:0,7	430	489	223	55,3	0,56	122,4
1,0:0,5:0,5	443	493	211	55,1	0,72	120,5
1,0:0,7:0,3	458	494	185	53,7	0,93	118,6
1,0:0,9:0,1	472	503	161	49,4	1,28	117,2
Без добавления ГББ 1,0:0,1:0,9	401	462	224	52,3	0,42	124,8
АСПЭЭСК (III) ТБДОФФ: ДОФП/ДХДФС:ДФБФ						
0,1:0,9/0,1:0,9	383	431	215	33,5	1,32	115,9
0,2:0,8/0,2:0,8	388	434	217	34,6	1,25	112,4
0,3:0,7/0,3:0,7	395	438	223	35,7	1,14	110,5
0,5:0,5/0,5:0,5	401	446	231	36,5	0,88	107,7
0,7:0,3/0,7:0,3	408	452	238	38,6	0,72	102,3
0,9:0,1/0,9:0,1	416	459	241	40,2	0,65	100,2
Без добавления ГББ 0,1:0,9/0,1:0,9	364	425	212	31,1	1,12	113,6

Таким образом, разработаны способы получения новых бромсодержащих ароматических полиэфирэфиркетонов, сополиэфирэфиркетонов, сополиэфирэфирсульфонкетонов, обладающие повышенными значениями огнестойкости и других важных эксплуатационных показателей.

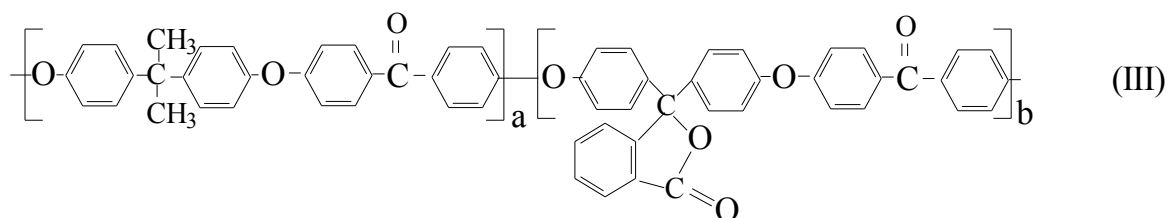
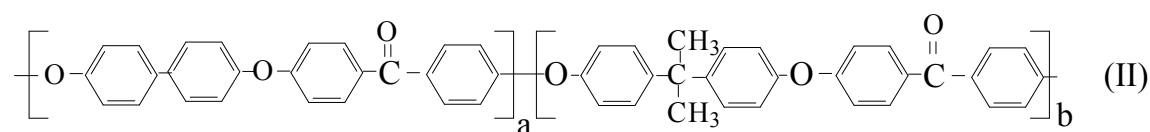
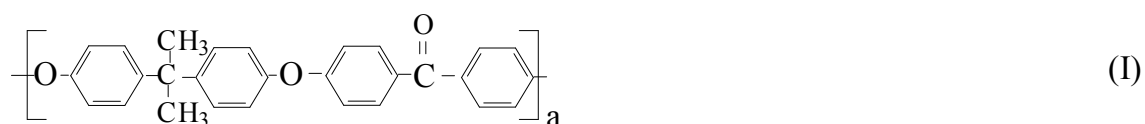
3.5 Синтез и свойства капсулированных АПЭЭК и АСПЭЭК

Для разработки рекомендации по практическому применению синтезированных полимеров были проведены исследования оптимизации переработки путем микрокапсулирования порошкообразных материалов, возможность их применения в получении композиционных материалов, исследовано биологическая совместимость с жидкостями и тканями организма.

Микрокапсулирование порошкообразных поли- и сополиэфирэфиркетонов сферической формы, рекомендуемых для применения в 3D-печати проводилось с использованием биополимеров: желатина, яблочного пектина. Наиболее лучшие результаты были получены для желатинизированных образцов.

Определены температурно-временные и концентрационные зависимости условий проведения реакции на конфигурационные характеристики получаемых микрокапсул АПЭЭК и АСПЭЭК. Было выявлено существенное увеличение насыпной плотности поли- и сополиэфиров при их капсулировании (в 7-8 раз), снижение пылеобразования, электризуемости, слеживаемости порошковых полимеров.

Полиэфирэфиркетоны и сополиэфирэфиркетоны, синтезированные нами на основе дифенолов – дифенилолпропана, 4,4'-диоксидифенила, фенолфталеина и 4,4'-дифторбензофенона, имеют следующие строения:



Было выявлено существенное увеличение насыпной плотности поли- и сополиэфиров при их капсулировании в 7-8 раз (с 78,73 до 624,92 кг/м³).

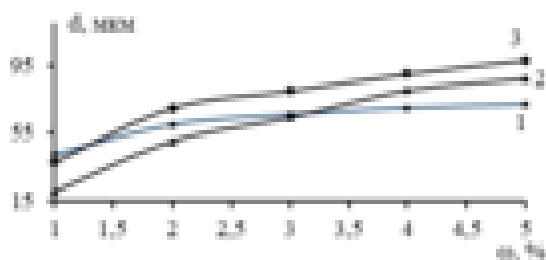


Рисунок 14 – Зависимость диаметра частиц капсулированного АПЭЭК-I от его массовой доли. 1- в желатине; 2 – в яблочном пектине; 3 – в смеси желатина и яблочного пектина

Из графика зависимости среднего диаметра частиц капсулированного полиэфирэфиркетона (I) от его массовой доли в хлороформе в разных средах, следует о предпочтительном использовании желатина в качестве реакционной среды.

Повышение интенсивности перемешивания реакционной системы, приводит к уменьшению среднего размера частиц микрокапсул, при одновременном повышении их однородности. Изменения форм микрокапсул ПЭЭК с течением времени реакции приведены на рисунке 15.

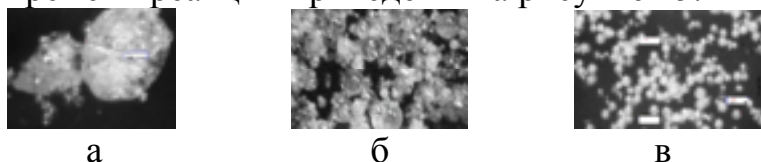
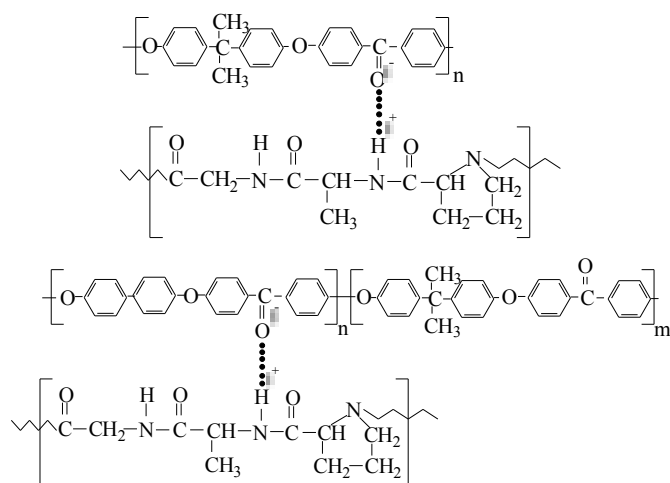


Рисунок 15 – Микроснимки продуктов капсулирования ароматического сополиэфирэфиркетона (V): а – 30 мин., б – 60 мин.; в – 90 мин

Исходя из химического строения желатина, полиэфирэфиркетона и сополиэфирэфиркетона, локализацию молекул желатина на поверхности частиц полиэфира, можно объяснить образованием межмолекулярных водородных связей:



Капсулирование не понижает высокие теплофизические и механические характеристики полиэфиров. Преимуществом перед некапсулированными является также и то, что, полученные продукты не слипаются, не электризуются, удобны для переработки традиционными методами.

3.6 Полимерные композиционные материалы на основе АПЭЭК и АСПЭЭК

Проблемой создания ПКМ является низкое межслоевое взаимодействие на границах наполнитель-полимер. С целью улучшения адгезионных взаимодействий между угле- и стекловолокном и полимерным субстратом были проведены исследования по возможности аппретирования синтезированными полимерами различные наполнители, в частности углеволокно и стекловолокно марки (R&G, производство Германия).

В данной работе для улучшения адгезии проводилась активация поверхности углеродных волокон термической обработкой.

Поверхности волокон после активации исследовали методами оптической и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

На слайдах представлены снимки сканирующей электронной микроскопии поверхности исходного, термически необработанного и подвергнутого отжигу дискретных углеродных волокон.

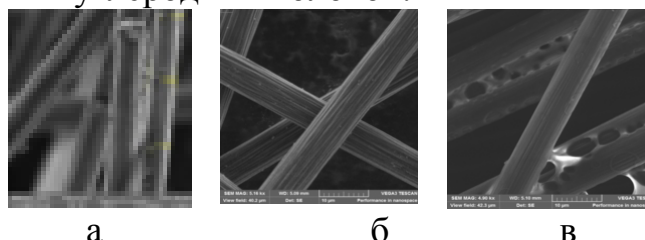


Рисунок 16 – Снимки СЭМ исходного (а), термически обработанного (б), подвергнутого отжигу и апретированного (в) АСПЭЭК углеродных волокон

В результате термической активации, на поверхности углеродных волокон могут образоваться полярные активные функциональные группы: карбоксильная; гидроксильная (фенольная); хинойдная; циклическая пероксидная; лактонная; ангидридная.

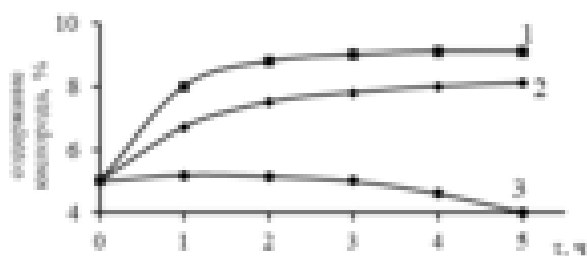


Рисунок 17 – Зависимость массовой доли кислорода на поверхности УВ от температуры и времени отжига: 1 – 450 °C; 2 – 650 °C; 3 – 750 °C

Все исследования данной части работы позволяет сделать вывод о том, что при комплексной обработке углеродного волокна (химической, или другой активации и аппретировании), грамотном подборе химической природы аппрета, можно получить полимерные композиционные материалы с заданными полезными эксплуатационными характеристиками.

3.7. Исследование биологической совместимости синтезированных полимеров

К возможным областям применения синтезированных полимеров относится производство медицинской техники, изделий, расходных материалов, имплантов, протезов. В связи с этим необходимо было исследование биосовместимости образцов полимеров с тканями и биологическими жидкостями организма. Исследования проводились в микробиологической лаборатории КБГУ. Проведена оценка прямого цитотоксического эффекта и способности взаимодействовать с клетками *in vitro*: изучена гемолитическая активность образцов (модель повреждения клеточной мембраны), исследована люминол-зависимая хемилюминесценция цельной крови здоровых лиц в присутствии образцов полимеров.

Таблица 2 – Гемолитическое действие образцов ХЛ

Образцы	Амплитуда ХЛ, В
1-1	$2,0 \pm 0,5$
1-2	$3,5 \pm 0,5$
3-1	$2,0 \pm 0,5$
3-2	$2,5 \pm 0,5$
5-1	$3,0 \pm 0,5$
5-2	$4,0 \pm 0,5$

Таблица 3 – Амплитуда ответа цельной крови

№	Амплитуда ХЛ ответа на образцы, В	Амплитуда ХЛ ответа на ФМА, В
1-1	$2,5 \pm 0,5^*$	$27,5 \pm 0,5^*$
1-2	$3,5 \pm 0,5^*$	$30,5 \pm 0,5^*$
3-1	$2,0 \pm 0,5^*$	$28,0 \pm 1,5^*$
3-2	$4,5 \pm 0,5^*$	$30,5 \pm 0,5^*$
5-1	$3,5 \pm 0,3^*$	$29,5 \pm 0,5^*$
5-2	$4,0 \pm 0,5^*$	$30,5 \pm 0,5^*$
NaCl	$0,2 \pm 0,02$	$4,5 \pm 0,5^*$
*достоверность отличий $p < 0,05$ по сравнению с контрольной пробой.		

Результаты биологических исследований показали, что синтезированные материалы не вызывали выраженного гемолитического действия и инертны по отношению к тканям и жидкостям организма.

Таким образом, предварительные исследования биосовместимости синтезированных сополимеров показали их перспективность для медицинского применения и открывают новые возможности для создания новых биополимерных материалов.

Заключение

В результате проведенных систематических исследований в ряду ароматических полиэфиркетонов, сополиэфиркетонов, сополиэфирсульфонкетонов из диолов различного химического строения и активированных дигалогенированных соединений, включающие изучение реакций, положенных на основу методов синтеза, методов выделения и очистки указанных полимеров, разработку способов получения композиций на их основе, иссле-

дование их структуры и свойств. Совокупность полученных экспериментальных результатов позволяет сделать следующие выводы:

1. Используя различные реакции органической и высокомолекулярной химии исследованы основные закономерности синтеза полиэфиркетонов, сополиэфиркетонов, сополиэфирсульфонкетонов с повышенными термо-, тепло-, огнестойкостью и механическими свойствами.
2. Исследована взаимосвязь химического строения дифенолов, дигалогензамещенных ариленов на механизм протекания неравновесных поликонденсационных реакций в растворе. Усовершенствованы детали установки, что позволяет достоверно следить как за ходом процесса синтеза полимеров, так и кинетическими параметрами, и регулировать молекулярную массу получаемых полиэфиров.
3. Показано, что проведение сополиконденсации ароматических диолов с активированными ароматическими дигалогенаренами, с поэтапной загрузкой реагентов в реакционный сосуд, в соответствии с их химической активностью, позволяет получать АСПЭЭК и АСПЭСК с более высокими молекулярными массами и важными эксплуатационными свойствами.
4. Изучены температурно-временные, концентрационные режимы нуклеофильных реакций поликонденсации и сополиконденсации при синтезе полиэфиркетонов, сополиэфиркетонов и сополиэфиркетонсульфонов и выявлены оптимальные условия, позволяющие получать полимеры и сополимеры с наиболее высокими физико-механическими и теплофизическими показателями.
5. Разработаны способы получения порошкообразных АПЭЭК, АСПЭЭК и АСПЭСК, сочетающие в себе растворимость и кристалличность, тем самым являющиеся перспективными для 3D технологий.
6. Изучены процессы заключения АПЭЭК, АСПЭЭК, АСПЭСК в полимерную оболочку и получены капсулированные полимерные образцы.
7. Исследованы процессы аппретирования углеродных волокон. Получены полиэфиркетонные композиты с аппретированными углеволокнами, обладающие рядом улучшенных эксплуатационных показателей.
8. Получение поли- и сополиэфиркетонов разработанными упрощенными способами синтеза, может быть реализовано на существующих промышленных установках синтеза и переработки полимеров; являются перспективными в качестве специальных конструкционных термопластов, работающих в экстремальных условиях эксплуатации.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в журналах, входящих в международные системы цитирования Web of Science и Scopus

1. Beev, A.A. On the Synthesis of Copolyarylene Ether Ketones by Nucleophilic Substitution Reaction / Beev A.A., Beeva D.A., Shokumova M.U., Khashirova S.Yu. // Key Engineering Materials. – 2020. – V. 869. – P. 532-537.

2. Beev, A.A. Influence Of copolycondensation Conditions On The Synthesis and Properties Of Aromatic Copolyesulphonketones / Beev A.A., Khashirov A.A., Beeva D.A., **Shokumova M.U.**, Khasanov V.V. // Key Engineering Materials. 2021. – V. 899. – P. 532-539.
3. Beev, A.A. Polyetheretherketone Composites With Appreted Carbon Fibers / Beev A.A., Beeva D.A., **Shokumova M.U.**, Tlenkopachev M.R., Oshkhunov M.M. // Key Engineering Materials. – 2021. – V. 899. – P. 540-547.

Статьи в журналах, рекомендованных ВАК

1. Беев, А.А. Влияние условий сополиконденсации на синтез и свойства ароматических сополиэфирсульфонкетонов / Беев А.А., Хаширова С.Ю., Беева Д.А., **Шокумова М.У.**, Гучинов В.А., Мукожева Р.А., Балаева С.М., Кумышева Ю.А. // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2020. – Т. X. – № 2. – С. 17-25.
2. Беев, А.А. Микрокапсулированные полиэфирэфиркетоны и сополиэфирэфиркетоны для 3D-печати / Беев А.А., Хаширова С.Ю., Беева Д.А., Слонов А.Л., **Шокумова М.У.**, Макоева М.В., Гринева Л.Г., Кодзокова М.Х. // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2020. – Т. X. – № 4. – С. 17-25.
3. Беев, А.А. Полиэфирэфиркетонные композиты с аппретированными углеродными волокнами / Беев А.А., Хаширова С.Ю., Слонов А.Л., Мусов И.В., Беева Д.А., **Шокумова М.У.**, Тленкопачев М.Р., Мирзоева А.А. // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2020. – Т. X. - № 4. - С. 25-33.
4. Беев, А.А. Порошкообразные ароматические полиэфирэфиркетоны и сополиэфирэфиркетоны / Беев А.А., Хаширова С.Ю., Беева Д.А., **Шокумова М.У.**, Жанситов А.А., Цурова А.Т., Хотов А.А. // Пластические массы. – 2022. – № 7-8. – С. 6-10.
5. Беев, А.А. Усовершенствованный способ синтеза полимеров в растворе в условиях высокотемпературной неравновесной поликонденсации / Беев А.А., Хаширова С.Ю., **Шокумова М.У.**, Беева Д.А., Кодзокова М.Х. // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2023. – Т. XIII. – № 2. – С. 54-60.
6. Беев, А.А. Синтез и свойства новых ароматических сополиэфирсульфонкетонов / Беев А.А., Хаширова С.Ю., Беева Д.А., **Шокумова М.У.**, Гучинов В.А. // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2023. – Т. XIII. – № 4. – С. 60-66.
7. Беев, А.А. К вопросу синтеза ароматических сополиэфирсульфонкетонов / Беев А.А., Хаширова С.Ю., Беева Д.А., **Шокумова М.У.** // Пластические массы. – 2023. – № 11-12. – С. 10-13.

Статьи, опубликованные в материалах научных конференций

1. Беев, А.А. Порошкообразные сополиариленэфирэфиркетоны для 3D-печати / Беев А.А., Хаширова С.Ю., Беева Д.А., **Шокумова М.У.** // Новые

- полимерные композиционные материалы. Сб. статей XVI междунар. науч.-практич. конф. «Микитаевские чтения». – Нальчик, 2020. – С. 79-84.
2. Беев, А.А. Высокотемпературный синтез новых ароматических сополиэфирсульфонкетонов / Беев А.А., Хаширова С.Ю., Беева Д.А., **Шокумова М.У.**, Гучинов В.А. // Новые полимерные композиционные материалы. Сб. XIX междунар. науч.-практич. конф. «Микитаевские чтения». Нальчик, 2023. – С. 53.
 3. Беев, А.А. Контролируемый синтез полимеров в растворах методом азеотропной неравновесной поликонденсации / Беев А.А., Хаширова С.Ю., **Шокумова М.У.**, Беева Д.А., Кодзокова М.Х. // Новые полимерные композиционные материалы. Сб. XIX междунар. науч.-практич. конф. «Микитаевские чтения». – Нальчик, 2023. – С. 54.
 4. Беев, А.А. Новые полиариленсополиэфирсульфонкетоны / Беев А.А., Хаширова С.Ю., Беева Д.А., **Шокумова М.У.** // Новые полимерные композиционные материалы. Сб. XIX междунар. науч.-практич. конф. «Микитаевские чтения». – Нальчик, 2023. – С.55.
 5. Беев, А.А. Некоторые аспекты синтеза сополиариленэфирсульфонкетонов / Беев А.А., Хаширова С.Ю., Беева Д.А., **Шокумова М.У.** // Новые полимерные композиционные материалы. Сб. XIX междунар. науч.-практич. конф. «Микитаевские чтения». – Нальчик, 2023. – С. 467.
 6. Беев, А.А. Модификация поверхности стеклянных волокон аппретами / Беев А.А., Хаширова С.Ю., Беева Д.А., **Шокумова М.У.**, Кодзокова М.Х. // Новые полимерные композиционные материалы. Сб. XX междунар. науч.-практич. конф. «Микитаевские чтения». – Нальчик, 2024. – С. 42.
 7. Беев, А.А. Некоторые аспекты синтеза нитрилотриметиленфосфоновой кислоты / Беев А.А., Хаширова С.Ю., Беева Д.А., **Шокумова М.У.** // Новые полимерные композиционные материалы. Сб. XX междунар. науч.-практич. конф. «Микитаевские чтения». – Нальчик, 2024. – С. 43.
 8. Беева Д.А. Свойства слоистосиликатных нанокомпозитов / Беева Д.А., Беев А.А., Борисов В.А., Хаширова С.Ю., **Шокумова М.У.** // Новые полимерные композиционные материалы. Сб. XX междунар. науч.-практич. конф. «Микитаевские чтения». – Нальчик, 2025. – С. 31.

Патенты

1. Патент РФ № 2698714. Ароматические хлорсодержащие сополиэфирсульфонкетоны и способ их получения / Хаширова С.Ю., Беев А.А., Беева Д.А., **Шокумова М.У.** Оpubл. 29.08.2019 г. Бюлл. № 25.
2. Патент РФ № 2698716. Ароматические огнестойкие сополиариленэфиркетоны и способ их получения / Хаширова С.Ю., Беев А.А., Беева Д.А., **Шокумова М.У.** Оpubл. 29.08.2019 г. Бюлл. № 25.
3. Патент РФ № 2698719. Ароматические сополиэфирсульфонкетоны и способ их получения / Хаширова С.Ю., Беев А.А., Беева Д.А., **Шокумова М.У.** Оpubл. 29.08.2019 г. Бюлл. № 25.

4. Патент РФ № 2710365. Ароматические сополиэфирсульфонкетоны повышенной огнестойкости / Хаширова С.Ю., Беев А.А., Беева Д.А., **Шокумова М.У.** Оpubл. 26.12.2019 г. Бюлл. № 36.
5. Патент РФ № 2743995. Полимерный композит на основе полиэфирэфиркетона, армированного углеволокном, и способ его получения / Беев А.А., Хаширова С.Ю., Слонов А.Л., Мусов И.В., Беева Д.А., **Шокумова М.У.** Оpubл. 01.03.2021 г. Бюлл. № 7.
6. Патент РФ № 2752625. Полимерный композиционный материал на основе полиэфирэфиркетона и углеволокна и способ его получения / Беев А.А., Хаширова С.Ю., Слонов А.Л., Мусов И.В., Беева Д.А., **Шокумова М.У.** Оpubл. 29.07.2021 г. Бюлл. № 22.
7. Патент РФ № 2752627. Полимерный композит на основе полиэфирэфиркетона и углеволокна и способ его получения / Беев А.А., Хаширова С.Ю., Слонов А.Л., Мусов И.В., Беева Д.А., **Шокумова М.У.** Оpubл. 29.07.2021 г. Бюлл. № 22.
8. Патент РФ № 2757922. Углеволокнистый полимерный композиционный материал на основе полиэфирэфиркетона и способ его получения / Беев А.А., Хаширова С.Ю., Слонов А.Л., Мусов И.В., Беева Д.А., **Шокумова М.У.** Оpubл. 25.10.2021 г. Бюлл. № 31.
9. Патент РФ № 2769396. Способ получения аппрета, аппретированный полиэфирэфиркетонный композит и способ его получения / Беев А.А., Хаширова С.Ю., Слонов А.Л., Мусов И.В., Беева Д.А., **Шокумова М.У.** Оpubл. 31.03.2022 г. Бюлл. № 10.
10. Патент РФ № 2793864. Углеволоконный полиэфирэфиркетонный композит и способ его получения / Беев А.А., Хаширова С.Ю., Беева Д.А., **Шокумова М.У.** Оpubл. 07.04.2023 г.
11. Патент РФ № 2793886. Полиэфирэфиркетонный углеволокнистый композиционный материал и способ его получения / Беев А.А., Хаширова С.Ю., Беева Д.А., **Шокумова М.У.** Оpubл. 07.04.2023 г. Бюлл. № 10.
12. Патент РФ № 2798166. Способ получения аппретированных углеволокон и полиэфирэфиркетонные композиции на их основе / Беев А.А., Хаширова С.Ю., Беева Д.А., **Шокумова М.У.** Оpubл. 16.06.2023 г.