

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КАБАРДИНО-БАЛКАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. Х.М. БЕРБЕКОВА»

На правах рукописи

ШОКУМОВА МИЛАНА УМАТИЕВНА

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

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук

Беева Джульетта Анатольевна

Нальчик – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|----|
| Введение | 5 |
| Глава 1. Литературный обзор | |
| 1.1. Синтез и свойства полиариленэфиркетонов, сополиариленэфиркетонов и сополиариленэфиркетонсульфонов | 11 |
| 1.2. Применение ПЭЭК | 34 |
| Глава 2. Экспериментальная часть | |
| 2.1. Исходные реагенты | 38 |
| 2.2. Методы синтеза полимеров и сополимеров | |
| 2.2.1. Получение ароматического полиэфирэфиркетона из 1,4-диоксибензола | 40 |
| 2.2.2. Синтез сополиэфирэфиркетона на основе диана и гидрохинона | 41 |
| 2.2.3. Синтез ароматического сополиэфирсульфонкетона из 4,4'-дигидроксидифенила, бис(<i>n</i> -хлорфенил) сульфона и бис-(4-фторфенил)кетона | 42 |
| 2.2.4. Синтез ароматического полиэфирэфиркетона из 4,4'-диокси-3,3',5,5'-тетрабромфталофенона, 4,4'-дифторбензофенона и карбоната калия | 43 |
| 2.2.5. Синтез ароматического сополиэфирсульфонкетона из 4,4'-диокси-3,3',5,5'-тетрабромфталофенона, 4,4'-диокси-3,3',5,5'-тетрабромдифенилпропана, 4,4'-дихлордифенилсульфона и 4,4'-дифторбензофенона | 44 |
| 2.2.6. Получение капсулированного ароматического полиэфирэфиркетона на основе 4,4'-дифенилолпропана и 4,4'-дифтордифенилкетона | 45 |
| 2.2.7. Капсулирование ароматического полиэфирэфиркетона (бисфенола А и дифторбензофенона) | 46 |
| 2.2.8. Аппретирование углеволокна сополиэфирэфиркетонам | 47 |
| 2.3. Инструментальные методы исследования полимеров | 47 |
| Глава 3. Синтез и свойства ароматических полиэфирэфиркетонов, | |

сополиэфирэфиркетонов, сополиэфирэфиркетонсульфонов и композитивов на их основе с повышенными эксплуатационными показателями

| | |
|--|-----|
| 3.1. Разработка способа синтеза ароматических полиэфирэфиркетонов, сополиэфирэфиркетонов, сополиэфирсульфонкетонов в растворах | 52 |
| 3.2. Некоторые особенности синтеза сополиэфирэфиркетонов и сополиэфирсульфонкетонов | 57 |
| 3.2.1. Свойства синтезированных ароматических полиэфир- и сополиэфирэфиркетонов | 64 |
| 3.2.2. Синтез полученных ароматических полиэфир- и сополиэфирэфиркетонов | 67 |
| 3.3. Порошкообразные ароматические полиэфирэфиркетоны, сополиэфирэфиркетоны и сополиэфирэфирсульфонкетоны | 78 |
| 3.4. Синтез и свойства ароматических полиэфирэфиркетонов, сополиэфирэфиркетонов и сополиэфирсульфонкетонов с повышенной огнестойкостью | 88 |
| 3.5. Капсулирование ароматических полиэфирэфиркетонов и сополиэфирэфиркетонов | 96 |
| 3.6. Полимерные композиционные материалы на основе полиэфирэфиркетонов и сополиэфирэфиркетонов | 106 |
| 3.7. Исследование биологической совместимости синтезированных полимеров | 116 |
| Заключение | 119 |
| Список литературы | 121 |

Список сокращений

- АПЭЭК**- ароматические полиэфирэфиркетоны
ПЭЭК - полиэфирэфиркетон
ПЭКК - полиэфиркетонкетон
СПАЭК - сополиариленэфиркетон
СПАЭСК - сополиариленэфиркетонсульфоны
АСПАЭК - ароматические сополиариленэфиркетоны
ДОДФ - 4,4'-диоксидифенил – **ДГБФ** -4,4'-дигидроксибифенил
ДФБФ - 4,4'-дифторбензофенон–**б-4-ФФМ** -бис-(4-фторфенил)метанон
ДХДФС - 4,4'-дихлордифенилсульфон
ДХДФК - 4,4' – дихлордифенилкетон
ДОДФП - 4,4' -диоксидифенилпропан
ПФС - полифениленсульфон
ДМАА - N, N-диметилацетамид
МП - N-метилпирролидон
ДОФП - 4,4'-диоксидифенилпропан
ДОФС - 4,4'-диоксидифенилсульфон
ДОБ - 1,4-диоксибензол
ДОФФ - 4,4'-диоксифталофенон
ДОТБФФ – 4,4'-диокси-3,3',5,5'-тетрабромфталофенон
ТБДОФП - 4,4'-диокси-3,3',5,5'-тетрабромдифенилпропан
АПЭЭК - ароматические полиэфирэфиркетоны
АСПЭЭК - ароматические сополиэфирэфиркетоны
АСПЭЭСК - ароматические сополиэфирэфирсульфонкетоны
ГББ - гексабромбензол

ВВЕДЕНИЕ

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).

Эти классы полимеров 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 [1-3] 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 свойств.

Регулируя молекулярное 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 [4], что особенно важно для аддитивных технологий, в частности, для 3D-печати. Использование смеси мономеров различного строения и химической активности (дифенолов и активированных ароматических арилендигалогенидов) может позволить получить полимеры с улучшенными характеристиками и оптимизировать процесс синтеза ароматических сополиэфиров [5-6].

Более широкому применению этого класса полимеров и сополимеров (АПЭЭК, АСПЭЭК, АСПЭЭСК) препятствует отсутствие воспроизводимых, масштабируемых методов их синтеза.

Цель работы. В связи с выше изложенной целью данного исследования было получение новых ароматических полиэфирэфиркетонов (АПЭЭК), сополиэфирэфиркетонов (АСПЭЭК), ароматических сополиэфирэфирсульфонкетонов (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 углеродных волокон 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 углеродные 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 расши-

рует 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.

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 дигалогенаренами, 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, слёживаемости 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 2020-2025 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 ученых «Перспектива», г. Нальчик, 2025 г.

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 публикаций принимали участие в разработке отдельных экспериментов и обработке их результатов.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части и обсуждения результатов, а также выводов и списка использованной литературы. Работа изложена на 144 страницах машинописного текста, содержит 11 таблиц, 55 рисунков, список используемой литературы включает 253 наименований.

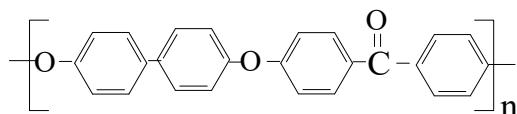
Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, мнемокод FZZR-2026-0009.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Синтез и свойства полиарилэфиркетонов, сополиарилэфиркетонов и сополиарилэфирсульфонкетонов

Динамика развития современных перспективных технических направлений свидетельствуют о том, что синтетические полимеры, в частности, ароматические полиэфиркетоны, сополиарилэфиркетоны и сополиарилэфирсульфонкетоны с каждым годом занимают передовые позиции в широком ассортименте синтетических высокомолекулярных соединений.

Ароматические полиэфирэфиркетоны выгодно отличаются от других инженерных пластиков способностью перерабатываться без термической и термоокислительной деструкции. В структуре элементарного звена ПЭЭК на основе 4,4'-диоксидифенила и 4,4'-дифторбензофенона



присутствуют карбонильные, фениленовые и простые эфирные связи, что придает таким полимерам высокие теплофизические характеристики и способность перерабатываться из расплава в интервале температур 320-350 °С.

Полиэфирэфиркетоны и сополиэфирэфиркетоны можно получить с регулируемой молекулярной массой, тем самым регулировать ряд свойств. Из существующих методов синтеза АПЭЭК и СПЭЭК наиболее предпочтительным является получение путем нуклеофильного замещения.

Авторами [9] приводится способ получения ароматических полиэфиров, содержащих связи $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ и/или $\text{O}=\text{C}-\text{O}-$, с помощью нуклеофильной реакции. Использование смеси карбоната и бикарбоната натрия ускоряет процесс, а продукты имеют высокую молекулярную массу.

Исследования, приведенные в работе [7], привели к усовершенствованию процесса получения полиарилэфиркетонов реакцией биоксисоединений с диариленгалогенидами, фенолом с атомами галогенов в ароматическом яд-

ре. Авторы предлагают применять гидрокарбонаты, карбонаты и галогениды щелочных металлов.

Канадские ученые [8] описывают способ синтеза полиэфиров с использованием эквимолярных количеств двухатомного фенола, дигалогенбензоидного соединения с разными количествами Me_2CO_3 и диолов. Ароматическое диоксисоединение в растворе Me_2CO_3 образует соль, которая реагирует с дигалогенбензоидным соединением.

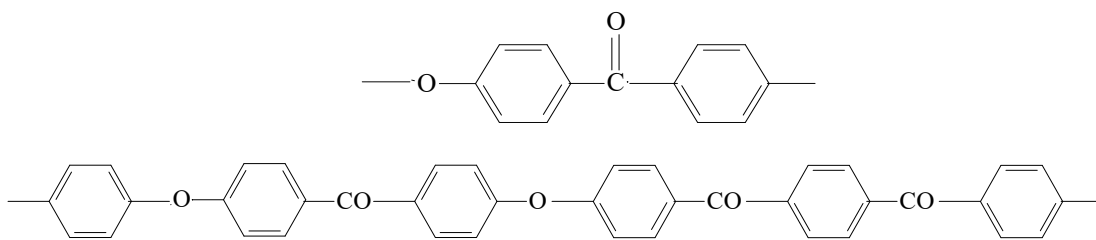
Авторы [9] исследовали получение ароматических полиэфиркетонов с использованием различных солей, не только карбоната и/или бикарбоната натрия.

В работе [10] приводятся результаты исследования по использованию фторидов щелочных металлов для получения полиарилэфиров. Показано, что для успешного проведения реакции требуется такое количество фторида, которое вдвое больше числа фенольных (-ОН) групп. Однако указывается, что получение полиэфиркетонов таким способом является длительным процессом.

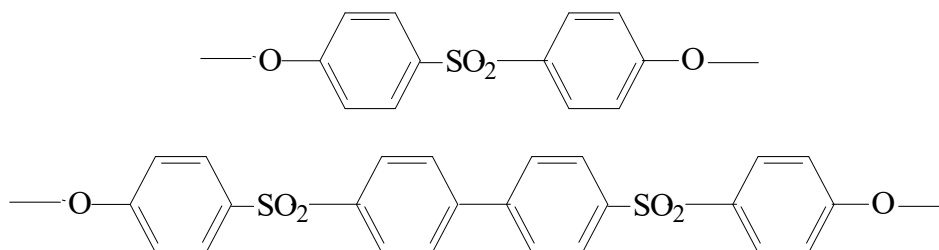
Получение полисульфонов на основе бисфенолов в диполярных апротонных растворителях требует использования не менее 500 мольных % фторида калия [11]. Процесс осуществляется при относительно низких температурах (около 100 °С), что позволяет избежать деструкции полимера, но требует длительного времени реакции (48-70 часов).

Авторы патента США [12] определили, что необходимое для синтеза полиэфиркетона количество карбоната щелочного металла возможно существенно снизить, если при получении этих полимеров применять фторированные оксибензолы или бифторгалогениды. Исследователи обнаружили, что увеличению скорости реакции получения полиэфиров способствует применение фтористого калия. Получаемые продукты имеют более высокие показатели молекулярного веса и высокую прозрачность [12].

В работе [13] исследованы полиарилэфиркетоны и полиариленсульфоны следующих структур:



Процесс проводится взаимодействием эквимольных количеств реагентов для получения максимальной молекулярной массы. Используемые бисфенолы имеют следующее строение:



Процесс проводится путем нагревания смеси одного или нескольких бисфенолов и одного или нескольких дигалогенбензоидных соединений или галофенолов при температуре от 100 до 400 °С.

Для производства некоторых полиарилэфиркетонов желательно начать реакцию при одной температуре, например, между 200 и 250° С, и повышать температуру по мере протекания поликонденсации. Это особенно необходимо при получении высокомолекулярных полимеров, имеющих низкую растворимость. Таким образом, желательно постепенное повышение температуры, чтобы полимер оставался в растворе по мере увеличения его молекулярной массы.

В работе [14] приведены полиарилэфиркетоны, обладающие уникальными, по мнению авторов, температурными характеристиками и хорошей технологичностью при переработке.

Авторами [15,16] приводятся результаты исследований реакций взаимодействия ароматических диацилгалогенидов с ароматическими соединениями, показана перспективность использования дифенилового эфира.

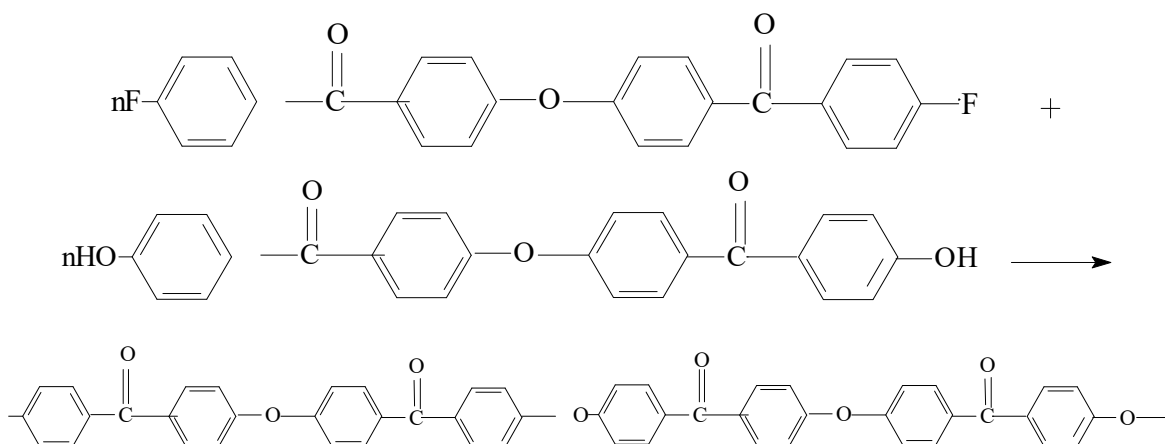
Исследования, представленные в работах [17,18] показывают, что широкий спектр ПАЭ может быть получен реакцией нуклеофильного аромати-

ческого замещения активированных ароматических дигалогенидов и ароматических диолов. С помощью этого метода Джонсон с соавторами синтезировали ряд новых полиарилэфиркетонов.

Для промышленного получения полиэфирэфиркетона Victrex РЕЕК от компании «Victrex» (Великобритания) используется реакция нуклеофильного замещения, что приводит к получению полимеров с хорошими эксплуатационными свойствами. Недостатком этого типа поликонденсации является ограниченная доступность растворителей, способных растворять высококристаллические полиарилэфиркетоны с образованием устойчивых растворов до достижения высоких молекулярных масс, которые способствуют улучшению физико-механических свойств. Проблема подбора растворителя становится особенно значимой в случаях, когда необходимо получить материалы с более высокой температурой плавления ($T_{пл} > 350\text{ }^{\circ}\text{C}$).

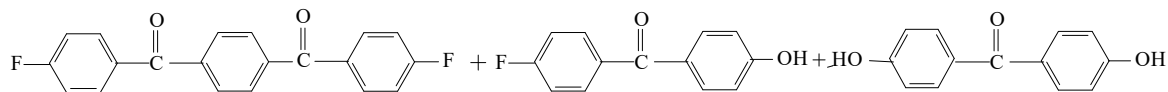
В работе [19] приводится методика синтеза прочных и высокоплавких полиарилэфиркетонов, изготавливаемых из расплава. Полученные полимеры обладают хорошей износостойкостью, стойкостью к истиранию, пригодны для производства изделий, эксплуатируемых при высоких температурах.

Полимеры получают путем нуклеофильной поликонденсации мономеров в соответствии с уравнением реакции:

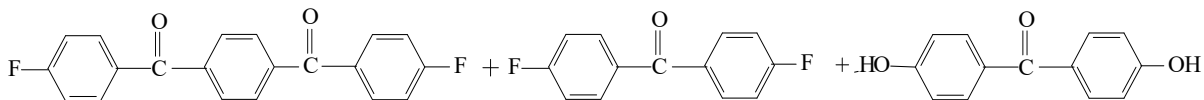


Важно отметить, что материал содержит довольно высокую долю кетофрагментов и, как следствие, имеет температуру плавления около $375\text{ }^{\circ}\text{C}$, что значительно выше, чем у STILAN и РЕЕК ($365\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $335\text{ }^{\circ}\text{C}$, соответственно).

Полимеры также могут быть получены путем нуклеофильной поликонденсации, используя различные комбинации иных мономеров:

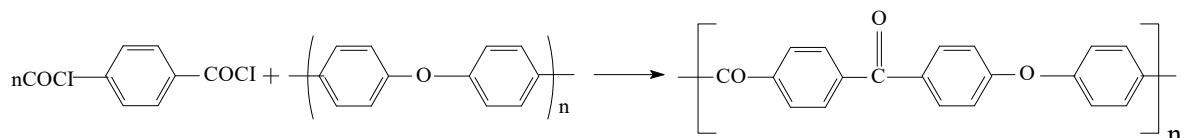


или



Высокие температуры плавления получаемых полимеров позволяют использовать их в условиях работы при повышенной температуре; важной их особенностью является износостойкость и стойкость к истиранию.

Еще одной неожиданной особенностью исследуемого полимера является его изоморфизм, выражаемый уравнением реакции:

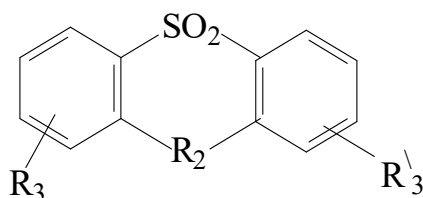


Температура плавления полимера около 395 °С.

Путем смешивания синтезированных авторами [19] полимеров получают новые композиты, обладающие хорошими механическими свойствами в сочетании с превосходными высокотемпературными характеристиками.

Как видно из приведенных выше уравнений реакций, полимер и его сополимеры получают методом нуклеофильной поликонденсации, путем нагревания смеси мономеров при температуре от 100 до 400 °С, как с использованием карбонатной, так и гидрокарбонатной соли щелочных металлов. Лучшие результаты получены при использовании смеси карбонатных и гидрокарбонатных солей щелочных металлов.

Наиболее используемые растворители включают димексид, диметилсульфон, сульфолан (1,1-диоксотиолан) или ароматические сульфоны:



Реакцию поликонденсации можно ингибировать, добавив реагент для блокирования концевых групп, например, моно- или полифункциональный галогенид, такой как метилхлорид, трет-бутилхлорид или 4,4'-дихлордифенилсульфон.

Как показано в работе [20], структуры полимеров представляют с собой моноволоконные нити, которые затем формируются в промышленные ткани с помощью методов, применяемых в данной области. Кроме того, сополимеры могут быть использованы для формования шестерен, подшипников и т.п.

Термопластичные ароматические полиэфиркетоны, нашедшие практическое применение в качестве прочных изоляционных материалов для покрытия проводов, подвергающихся воздействию высокой рабочей температуры, получены [20] с использованием относительно более доступного бисфенола-гидрохинона.

Однако, полимер, полученный из гидрохинона и 4,4'-дигалогенбензофенона, будет более кристаллическим, чем его сульфонный аналог, что во время его производства будет представлять большую трудность для достижения высокой молекулярной массы полимера [21].

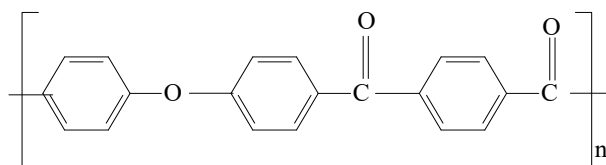
Показано, что гидрохинон может быть использован [22] в смеси с другими бисфенолами для получения сополимеров. Аналогичным образом 4,4'-дифторбензофенон может быть использован с другими дигалогенидами, в которых атомы галогенов в *орто*- и *пара*-положении активируются $-SO_2$ - или $-CO$ -группами. Конденсацию проводят при температурах от 150 °C до 400 °C. Первоначально температуру следует поддерживать низкой, чтобы избежать потери в результате возгонки гидрохинона, который является довольно летучим, и свести к минимуму возможные побочные реакции с участием гидрохинона. Температуру повышают поэтапно или непрерывно до такого

уровня, чтобы полимер находился в растворе на любой промежуточной стадии, а процесс заканчивать по достижении температуры около 320 °С. Поликонденсацию проводят с использованием карбоната или бикарбоната натрия в смеси с небольшим количеством карбоната или бикарбоната калия.

Молекулярную массу полимера можно регулировать путем использования небольшого избытка эквимольного содержания одного из реагентов на основе дигалогенида или бисфенола. В качестве альтернативы поликонденсацию можно прекратить, когда молекулярная масса достигнет желаемой величины [23].

В работе [24] приводится усовершенствованный способ получения полиэфиркетонкетона. 1,4-дифенилбензол используют в качестве реакционного мономера. Возможно также смешивать 1,4-дифенилбензол и дифенилоксид для увеличения скорости кристаллизации в ходе реакции поликонденсации и улучшения технологичности литья под давлением. Кроме того, во время реакции поликонденсации к мономеру добавляют агент для улучшения текучести смолы, обеспечивая получение высокомолекулярного полиэфиркетонкетона.

Полиэфиркетонкетон (ПЭКК), имеющий следующее строение:



широко используется в качестве промышленного пластика благодаря своей высокой термостойкости и превосходной прочности. Баланс температуры плавления и кристаллизации в процессе поликонденсации обеспечивается свойствами и количественными соотношениями мономеров.

Кроме того, мономеры, вводимые в реакцию поликонденсации полиэфиркетонкетона, взаимодействуют по механизму цепной реакции ацилирования по Фриделю-Крафтсу. Чтобы повысить эффективность цепной реакции можно увеличить концентрацию реагентов, повысить температуру и время

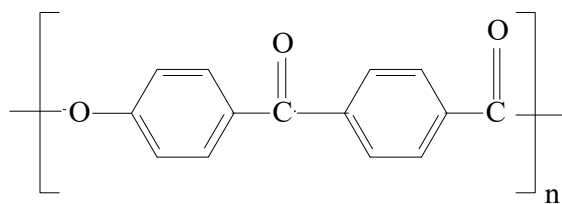
реакции или количество катализатора, но при этом возможно удорожание конечного продукта.

Однако, во время реакции поликонденсации в качестве побочного продукта образуется соляная кислота (HCl), которая увеличивает агрегацию частиц смоляной фракции и снижает выход высокомолекулярного продукта. В связи с этим, были исследованы различные методы повышения эффективности реакции за счет удаления соляной кислоты и увеличения диспергирования реагентов.

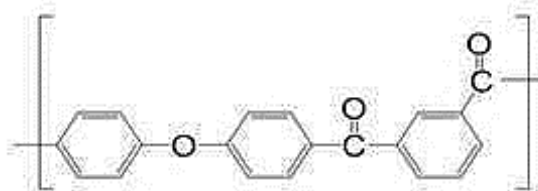
Авторы предлагают поликетон [25], полученный на основе дифенилового эфира, терефталоида и изофталоилгалогенида, характеризующийся большей термостабильностью, чем известные полимеры, в качестве ограничителя цепи используется дифениловый эфир.

Способ получения полиэфиркетонкетона путем конструирования повторяющегося звена, регулируемое соотношением изофталоилгалогенида и терефталоида, который обладает улучшенными технологическими свойствами, предлагается рядом авторов [26-27].

Исследованы полиэфиркетонкетоны [28-29], полученные цепной поликонденсацией терефталоида, представленного следующей химической структурой:



и изофталоида, представленного следующей химической структурой:



Их свойства зависят от соотношения мономеров. Терефталоильный фрагмент обладает высокой жесткостью, а изофталоильный фрагмент придает разно-

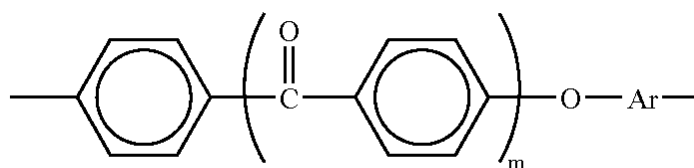
образе строения, благодаря своей изогнутой структуре. Изофталоил влияет на гибкость, текучесть и кристаллизационные свойства полимерной цепи.

Таким образом, чем выше соотношение терефталоилхлорида (ТФХ) к полиэфиркетону, тем быстрее скорость кристаллизации, но чем выше соотношение терефталоилхлорида (ТФХ) по сравнению с изофталоилхлоридом (ИФХ), тем выше температура плавления [28-29].

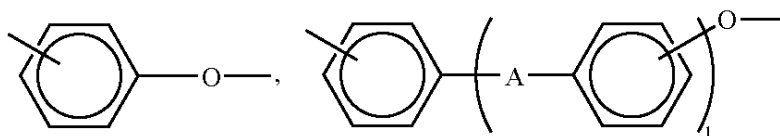
Полученный по указанному выше способу полиэфиркетонкетон, обладает улучшенными физическими свойствами по сравнению с полиэфиркетонкетонем, полученным известными традиционными методами.

Благодаря обширному спектру важнейших термо-, тепло- и физико-механических характеристик, хорошей перерабатываемостью полиарилэфиркетоны широко используются для производства электронных деталей, приспособлений для производства полупроводников, механических деталей автомобилей и другого оборудования [30].

Полиэфиркетон, полученный в работе [31], обладает превосходной способностью к нанесению в виде покрытий. Благодаря низкому содержанию примесей и малому количеству выделяющегося газа при высоких температурах, высокой степени чистоты, необходимой для применения в электрических и электронных компонентах и полупроводниках, он может найти широкое применение. Полиэфир имеет следующую структуру:

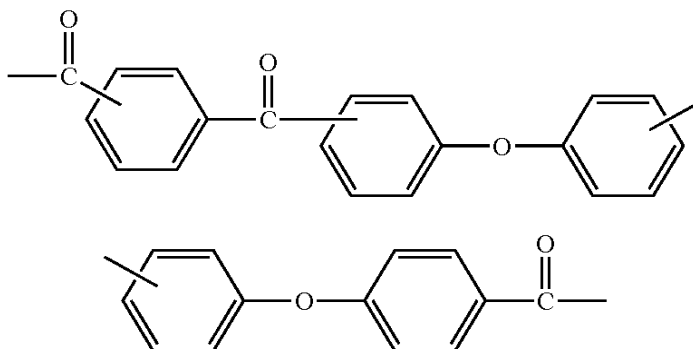


где m – целое число от 1 до 4, а Ar – представляет одну из групп:



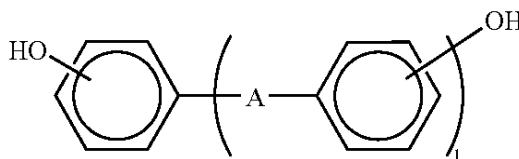
A представляет соединительную группу: $—O—$, $—SO—$, $—CO—$, $—CH_2—$, $—CH(CH_3)—$ или $—C(CH_3)_2—$, а I представляет целое число от 0 до 4.

Выше описаны полимеры [28-29], содержащие в структуре повторяющиеся элементарные звенья:



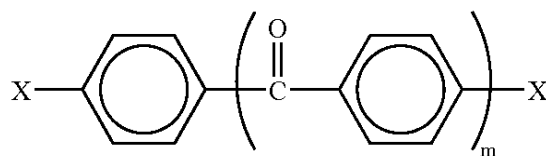
Макромолекула такого полимера имеет сферическую форму, образованную полиэфиркетоновым «зерном», и подтверждается исследованием структуры полимера электронной микроскопией [31-34].

Авторы изобретения [35-38] в качестве ароматических фенолов, которые могут быть использованы при получении полиэфиркетона реакцией поликонденсации с обессоливанием, используют ароматические диольные соединения:



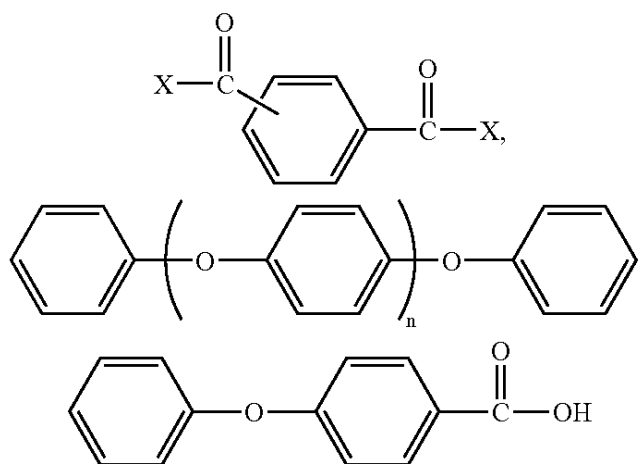
где – А представляет группу: $—O—$, $—SO_2—$, $—CH_2—$, $—CH(CH_3)—$ или $—C(CH_3)_2—$, а I представляет целое число от 0 до 4.

В настоящем изобретении использованы соединения следующей структуры:



где X – представляет собой атомы фтора, хлора, брома или йода, а m- представляет целое число от 1 до 4.

В качестве других мономеров, которые могут быть использованы в настоящем изобретении, являются соединения со структурой:



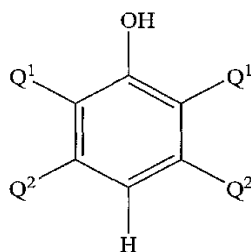
где X – представляет атомы фтора, хлора, брома или йода, а n – представляет целое число от 1 до 4.

В качестве соединения щелочного металла предлагаются карбонаты (карбонат лития, карбонат натрия, карбонат калия, карбонат рубидия и карбонат цезия) [39-41].

Реакции проводятся в среде апротонных биполярных сульфосодержащих и амидных растворителей [42].

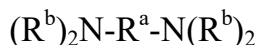
Одним из способов получения полифункциональной полиариленовой эфирной смолы является окислительная сополиконденсация одноатомного и многоатомного фенолов в ароматическом углеводородном растворителе в присутствии катализатора, содержащего ион металла и азотсодержащий лиганд. По окончании процесса образуется раствор полифункционального полиариленового эфира [43, 46].

Одноатомный фенол представляет собой соединение, содержащее единственную фенольную гидроксильную группу, а также ряд других заместителей:



Q^1 - является галогеном, первичным или вторичным, в котором по меньшей мере два атома углерода разделяют атомы галогена и кислорода. Q^2 - является атомом водорода, первичным или вторичным C_1 - C_{12} алкилом.

В качестве азотсодержащего лиганда могут быть использованы алкилендиамины следующей формулы:



где R^a – представляет собой замещенный или незамещенный двухвалентный остаток, в котором два или три алифатических атома углерода образуют наиболее прочную связь между двумя диаминовыми атомами азота; и каждый R^b – представляет собой атом водорода или C_1 - C_8 алкил.

Хелатирование и разделение могут быть достигнуты за счет увеличения времени взаимодействия полифункционального раствора полиариленового эфира и водного раствора хелатирующего агента без перемешивания [44-45].

После того, как это разделение произведено, полифункциональный полиариленовый эфир может быть выделен из раствора методом полного осаждения. Для полного отделения полимера от воды и летучих веществ используют экструзию, распылительную сушку, выпаривание пленки, выпаривание хлопьев и комбинации вышеупомянутых методов [47-49].

В настоящее время предпочтительной является экструзия с удалением летучих веществ, а также могут быть использованы конкретные методы, приведенные в патенте США № 621 1327 В1. Несмотря на то, что используются малые количества хелатообразующего агента, метод эффективен для снижения концентрации металлического катализатора в полученном полифункциональном полиариленовом эфире.

Синтетический метод, который предлагается [50-53] для получения ароматического ПЭКК отличается от технологии РЕКК компании Dupont. В предложенном варианте используются в качестве мономеров диоксисоединения и фторсодержащие ароматические вещества. При этом важную роль играет применение в качестве ускорителя реакции соли активного металла пер-

вой группы периодической системы Д.И. Менделеева. Сама реакция проводится методом высокотемпературной поликонденсации в смеси растворителей по механизму нуклеофильного замещения [50-53].

Описанные авторами особенности синтеза ПЭКК заключаются в следующем:

- используется реакция нуклеофильного замещения;
- с помощью A_2B_2 получают в реакции высокомолекулярный линейный ПЭКК, регулируют и контролируют линейность ПЭКК различными соотношениями между мономерами, что увеличивает вязкость расплава полимерного вещества, а индекс текучести расплава составляет от 0,6 до 1,2 [54-59].

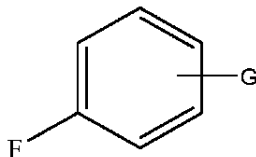
ПЭКК, полученные с использованием нуклеофильного синтеза, могут обеспечить значительное снижение затрат на промышленное производство. Кроме того, поскольку полимеры ПЭКК, синтезированные электрофильным путем, обладают более низкой термической стабильностью, в деталях, изготовленных из таких полимеров ПЭКК, наблюдается значительно более высокий уровень дефектов по сравнению с полимерами ПЭКК, синтезированными нуклеофильным путем [60-64].

Синтез полимеров ПЭКК включает многостадийный процесс, включающий первое нагревание, нагревание реакционной смеси, содержащей либо первую смесь мономеров, либо вторую смесь мономеров, до температуры от 200 °С, но не более 260 °С.

Реакционная смесь может дополнительно включать растворитель, например, дифенилсульфон, дибензотиофендиоксид, бензофенон или комбинация любого одного или нескольких из них. Предпочтительнее, как считают авторы, растворитель дифенилсульфон (пат. США № 9133111, Louis et al.).

Предлагается способ синтеза полимера ПЭКК, дополнительно включающий стадию добавления к реакционной смеси агента, блокирующего концевые группы. Агент, блокирующий концевые группы, контролирует молекулярную массу полимера ПЭКК, останавливая реакцию в необходимый

момент в ходе полимеризации. Вещества, блокирующие концевые группы, могут быть представлены следующей структурой:



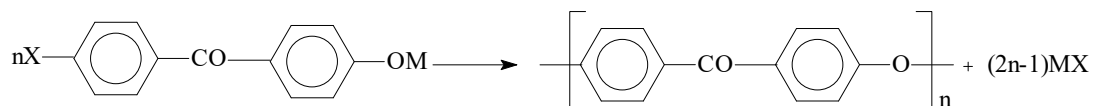
где G – представляет собой $-C(O)-Ar$ или $S(O_2)-Ar$, а Ar – представляет собой ариленовую группу [65-69].

Карбонат натрия используется отдельно в качестве катализатора конденсации, а 4,4'-дифтордибензофенон, *n*-бензендиол и бифенилдиол подвергаются поликонденсации. После получения, соответствующего форполимера температуру реакции повышают и дополнительно добавляют *n*-бензендиол в качестве удлинителя цепи для проведения реакции в течение определенного периода времени до образования высоковязкого полиэфиркетона.

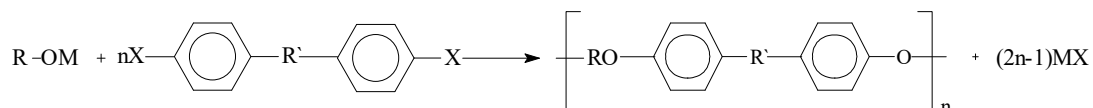
Благодаря этому способу можно хорошо контролировать вязкость ПЭКК, снижается содержание примесей в готовом продукте, молекулярная масса повышается, распределение молекулярной массы узкое, а также увеличивается стабильность продукта при переработке [70-75].

Механизмы получения полиэфиркетонов могут быть реакциями как электрофильного, так и нуклеофильного замещения.

Нуклеофильное замещение проводят поликонденсацией фенолят-галогенидов и реакцией дифенолятов и диарилгалогенидов по реакции:

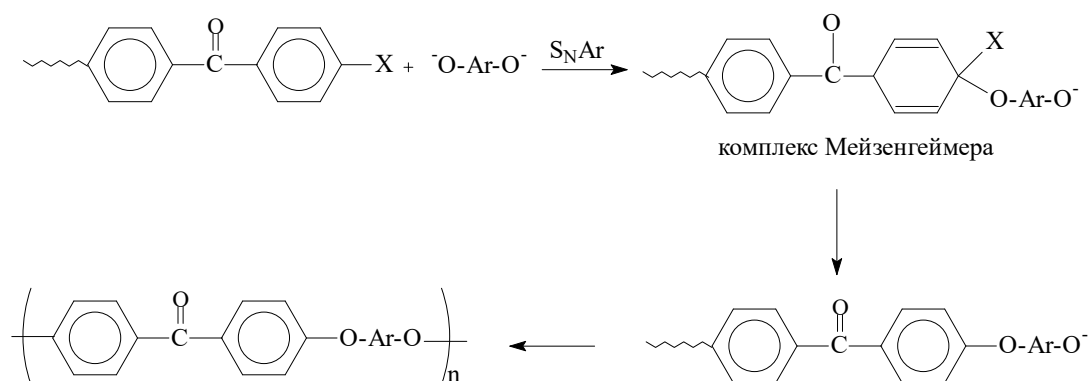


где X – галогены; M – щелочные металлы,

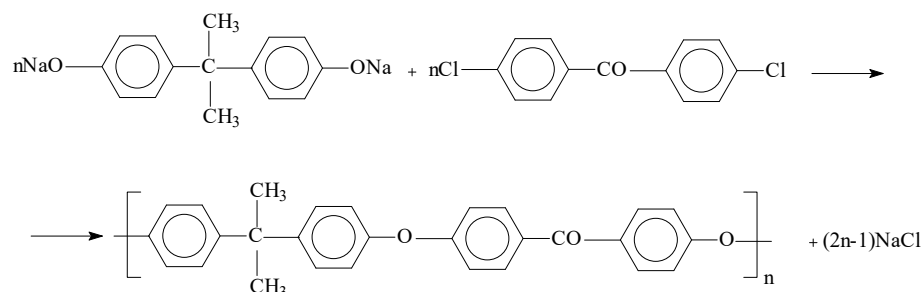


где X – галогены, нитратная группа; M – щелочные металлы.

Общепринято, что нуклеофильные реакции сопровождаются образованием комплекса Мейзенгеймера:



Синтезы полиэфирэфиркетонов были начаты в середине XX века [76-79]. Был получен полиэфирэфиркетон в апротонном биполярном растворителе димексиде, по схеме:



Авторам не удалось получить полимер с высокой вязкостью, так как атомы хлора в 4,4'-дихлордифенилкетоне недостаточно активны для реакции неуклеофильного замещения. Проблему удалось решить, когда 4,4'-дихлордифенилкетон был заменен на более активный реагент – 4,4'-дифтордифенилкетон. Было выяснено, что молекулярная масса полимерных продуктов определяется химическим строением исходных фенолятов и активированных дигалогенидов. Дихлорпроизводные, с точки зрения доступности и дешевизны, представляются более выгодными, но реакции с их участием протекают более длительное время (в 7-8 раз дольше, чем в случае фторпроизводных аренов). Была показана возможность увеличения активности электрофильных реагентов введением различных групп, таких как антрахиноновых, пиридиновых, кетонных, имидазольных и другие [80, 81].

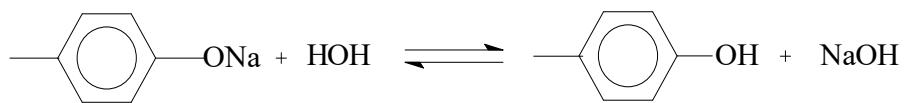
Электронодонорная группа, расположенная между двумя остатками фенола, увеличивает, а электроноакцепторные не способствуют «легкому» вступлению используемых диолов в реакции нуклеофильного замещения.

Обратное имеет место в реакциях электрофильного замещения. Исходя из изложенного, проблему получения ароматических полиариленкетонов можно удачно разрешить, используя нуклеофильные и электрофильные ароматические соединения различного химического строения. Чаще всего для этого нуклеофилы активируют переводом в феноляты щелочных металлов (натрия, калия), в качестве электрофила используют фтор-, хлорзамещенные ароматические кетоны. Из арилгалогенидов наиболее высокой реакционной способностью обладает 4,4'-дифтордифенилкетон ввиду того, что фтор является самым электроотрицательным элементом в природе.

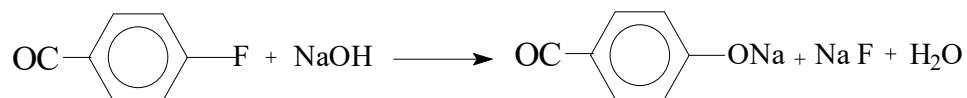
Если говорить о влиянии природы реакционной среды на молекулярную массу и выход полиариленэфиркетонов, оказалось, что наиболее подходящими являются апротонные диполярные растворители, в среде которых соблюдается гомогенность в ходе всего процесса синтеза полиэфиркетона. Апротонные диполярные растворители также способствуют увеличению скорости образования полимеров за счет межмолекулярных взаимодействий (сольватации) положительно заряженных частиц (катионов). Важную роль при синтезе ПАЭК и СПАЭК по реакциям нуклеофильного замещения играет образующаяся в ходе процесса соль фенола, в первую очередь ее растворимость. Наиболее широкое применение получили реагенты, образующие натриевые и калиевые соли. Например, растворимость фенолята натрия в случае использования в качестве диола 4,4'-диоксидифенилпропана составляет 0,7 моль/л при 70 °С, что позволяет получать приемлемые количества полимеров с единицы объема реакционного сосуда. Здесь необходимо также учитывать, что натриевые реагенты (NaOH, Na₂CO₃), используемые для получения фенолятов, по стоимости предпочтительнее соответствующих калиевых [82].

Получение полиэфиркетонов осуществляют при высоких температурах, но многие диолы окисляются с переходом в хиноидные структуры, особенно в присутствии следов влаги. В связи с этим, реакции проводят в инертной среде, используя хорошо очищенные от влаги газы (азот, аргон). При не-

достаточной осушке газов присутствующая вода может вступить в реакцию с фенолятом по схеме:



Получившаяся щелочь реагирует с галогеном ароматического ядра:



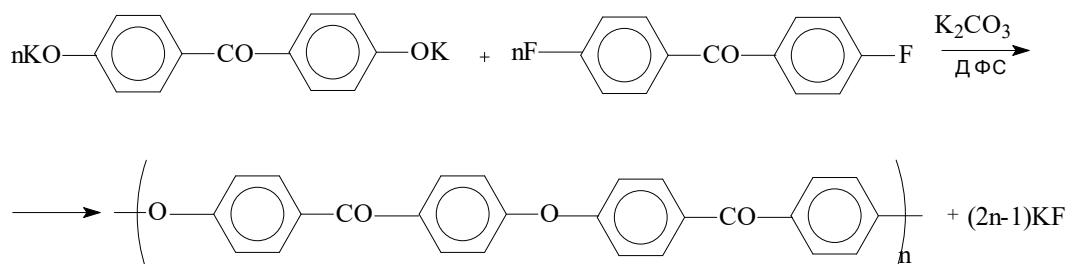
Указанные побочные реакции изменяют стехиометрическое соотношение мономеров и понижают молекулярную массу получаемого полиэфиркетона.

Кроме синтезируемых линейных полимеров при высоких температурах могут образоваться также разветвленные и даже «сшитые», нерастворимые продукты [83].

Проведены работы [84], посвященные выяснению влияния времени проведения процесса поликонденсации на молекулярную массу полиэфиркетона. Этому важному вопросу посвящен раздел настоящей диссертации.

Многие из полученных к настоящему моменту полиэфирэфиркетонов мало растворимы в наиболее доступных растворителях. Наибольшую растворимость они имеют в дифенилсульфоне [85]. Но «отмывка» полимера от дифенилсульфона является трудоемким процессом.

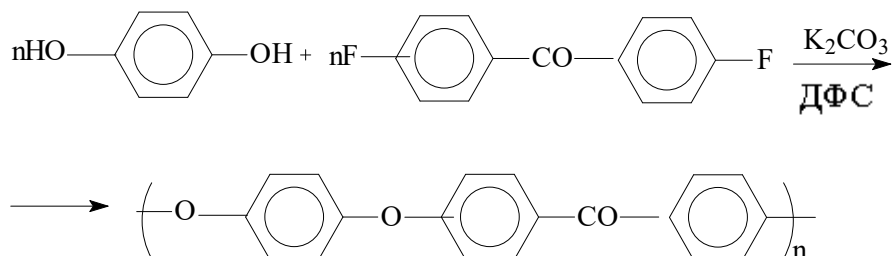
Реакцией поликонденсацией 4,4'-диоксидифенилкетона и 4,4'-дифтордифенилкетона получен полиэфиркетон:



Молекулярную массу получаемых полиэфиркетонов регулируют, изменяя стехиометрическое соотношение компонентов, чаще всего увеличива-

ют количество электрофильного реагента с тем, чтобы на концах макромолекулярной цепи оказались атомы фтора [86].

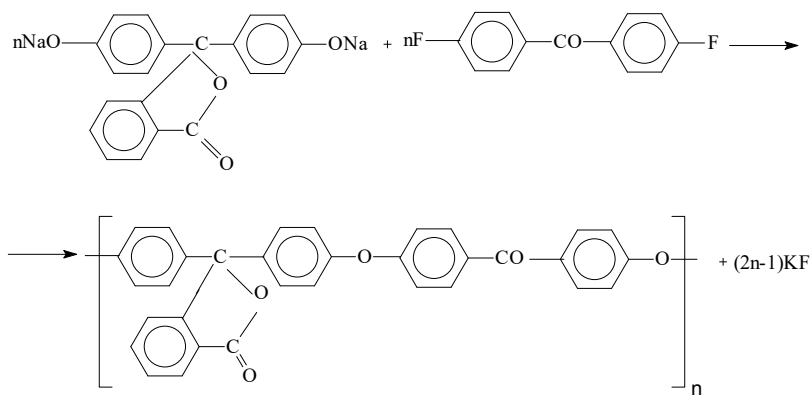
Наиболее известный полиэфирэфиркетон РЕЕК450 (Vicatex), является продуктом поликонденсации 1,4-диоксибензола и 4,4'-дифтордифенилкетона, получаемого в среде дифенилсульфона:



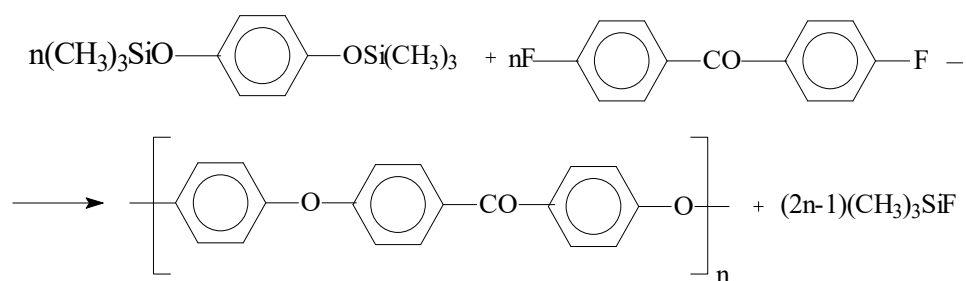
Склонность 1,4-диоксибензола к окислению при высоких температурах, кристаллическая структура, малая растворимость в наиболее доступных растворителях, в сочетании со сложностью выделения и очистки, накладывает определенные трудности на процесс получения указанного полимера.

В работе [87] исследован процесс синтеза поликетонкетала, обладающего кристаллическостью и получаемого в относительно мягких условиях.

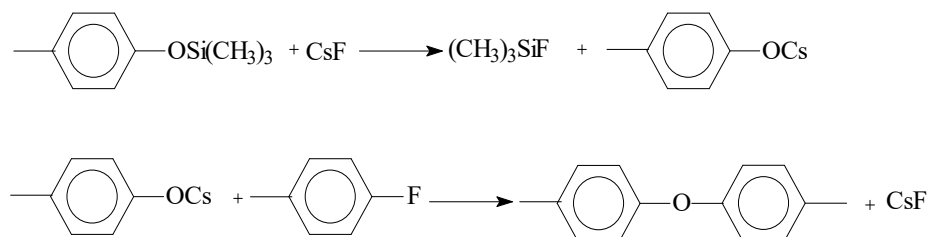
Синтезировано большое количество ПЭЭК, содержащих в своей структуре циклические группировки (остатки фенолфталеина, флуорена, антрона) [80]. По реакции нуклеофильного замещения из натриевой соли фенолфталеина и дифторбензофенона синтезирован ароматический полиэфирэфиркетон:



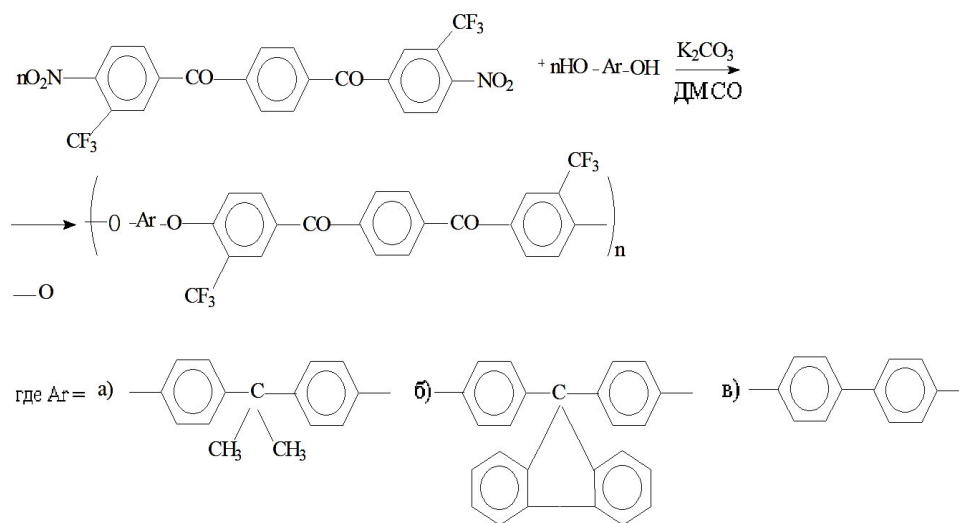
Реакцией поликонденсации ди(триметилсилильного) эфира бензола и дифторпроизводного бензофенона с использованием катализаторов фторидов щелочных металлов получены интересные полиэфиркетоны:



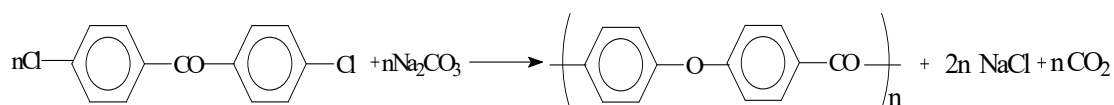
Процесс отличается тем, что при синтезе полимера катализатор (фториды цезия и калия) непрерывно регенерируются:



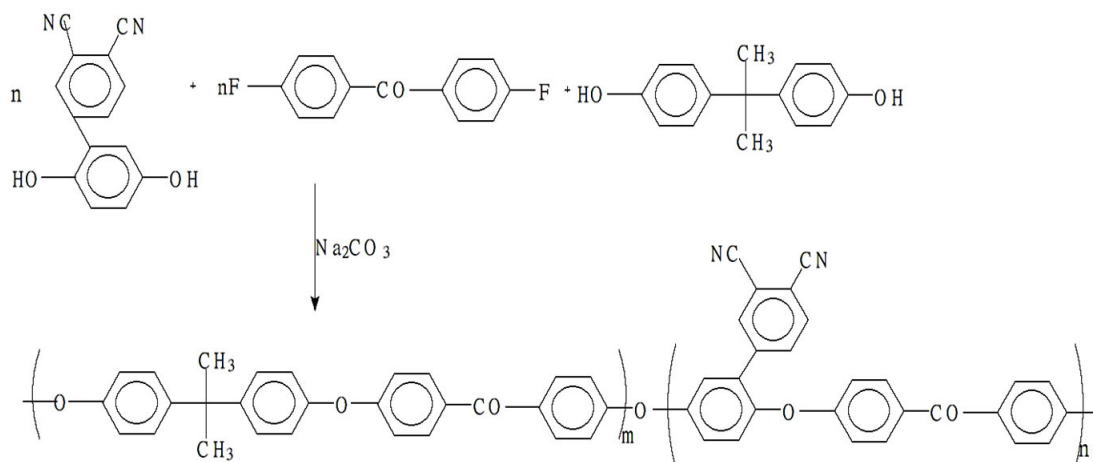
В более мягких условиях полиэфиркетоны можно получать [89, 90] по реакции замещения нитросоединений:



Заслуживает внимание предложенный авторами [91] метод синтеза полиэфиркетонов с применением 4,4'-дихлорпроизводного бензофенона. Реакцию проводят в присутствии каталитической системы $\text{SiO}_2\text{-CuCl}$:

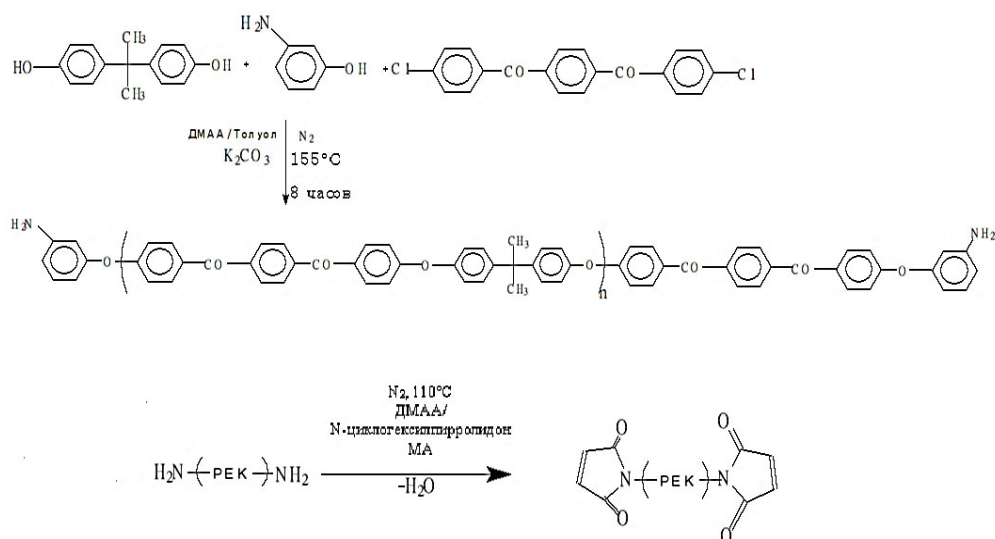


Синтезированы [92] ПЭК с боковыми цианогруппами в цепи при относительно низких температурах ($\approx 145^\circ\text{C}$):

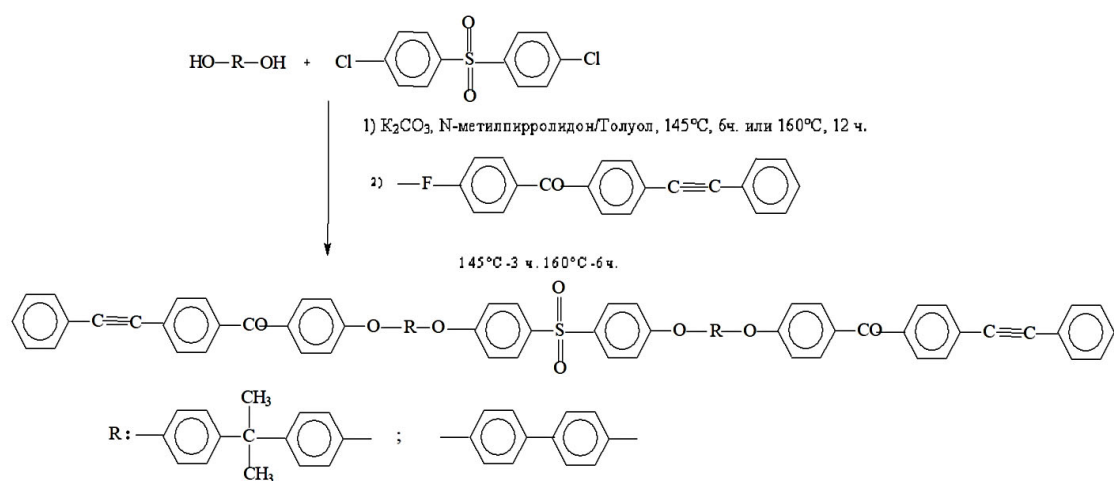


Цианогруппы придают сополимерам хорошую растворимость и повышенные термические характеристики.

В две стадии синтезированы [93] полиэфиркетоны с малеинимидными концевыми группами:

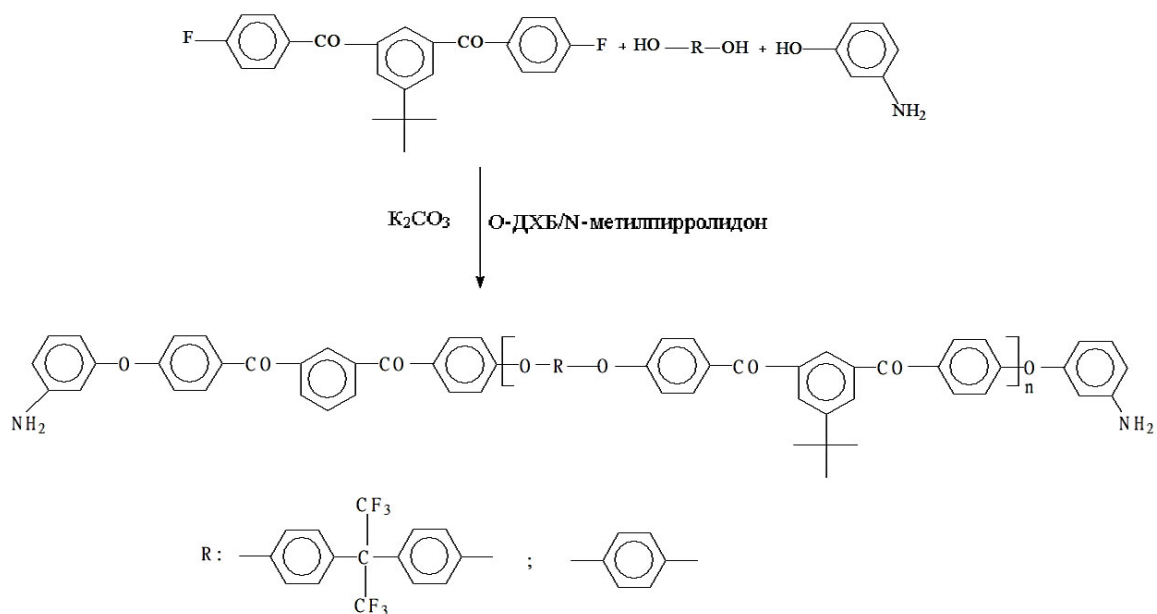


Авторами работы [94] были получены олигоариленэфирсульфоны, содержащие фенилэтильные группы:



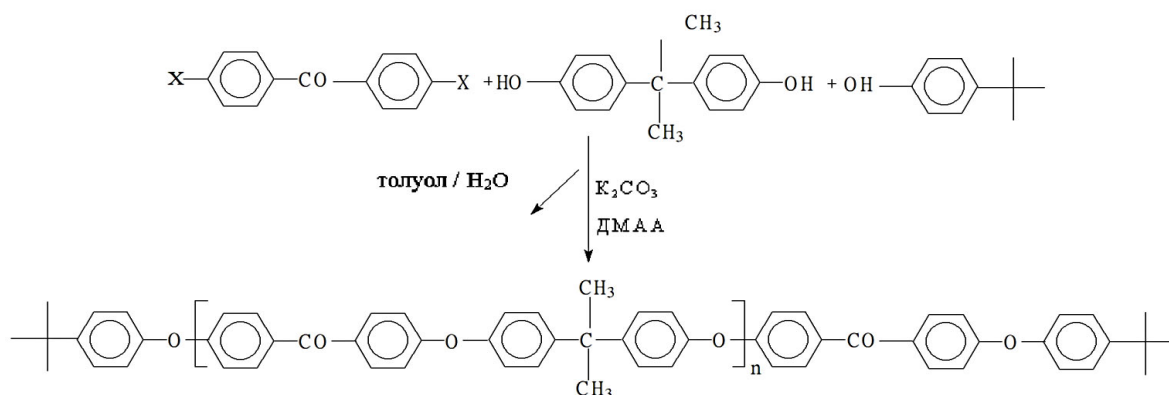
Олигомеры отверждали с образованием продуктов с трехмерной структурой, отличающихся высокими значениями температуры стеклования и термических свойств.

Была изучена [95] возможность использования полиэфиркетонов, содержащих концевые аминные группы, в качестве отвердителей эпоксидных олигомеров:



Было обнаружено, что строение полиэфиркетонного олигомера и его концентрация оказывают сильное влияние на механические характеристики отвержденных продуктов.

Реакцией 4,4'-диоксидифенилпропана, 4,4'-дифтордифенилкетона и 4-третбутилфенола были получены [96] ароматические полиэфиркетоны с концевыми трет-бутильными группами:



Было обнаружено, что молярное соотношение электрофильного и нуклеофильного реагентов определяют величину молекулярной массы продукта.

Полиариленэфиркетоны получают также по механизму электрофильного замещения, используя реакцию Фриделя-Крафтса [97-99, 130]. В этих процессах применяют ароматические сульфохлориды [118], галогенангидриды терефталевой и изофталевой кислот [138]. Реакции осуществляют, используя катализаторы различной химической природы, например, кислоты Льюиса (чаще всего галогениды брома, алюминия, полибутиламония) [122, 123, 137-139].

Одним из основных недостатков получения полиэфиркетонов методом электрофильного замещения является преждевременное выпадение в осадок основных продуктов реакции, при этом получают, как правило, полимеры с низкой молекулярной массой [110, 113]. Было предложено проводить реакции [112, 117-120] в среде фтористоводородной кислоты. Оказалось, что использование смеси фтористого бора и фтористоводородной кислоты дает возможность получать [121, 124-129] полиэфиркетоны с повышенной молекулярной массой.

По реакции электрофильного замещения были получены [101-109, 116] ароматические полиэфиркетоны из дихлорангидридов фталевой и угольной

кислот, феноксибензоилхлорида, дифенилового эфира, дифенилсульфонила. В роли катализатора в этих реакциях использовался алюминия хлорид.

Полиэфиркетоны синтезированы [131] также и в расплаве (220-280 °С). Исходными мономерами являются триметилсилоксановые эфиры различных диоксисоединений и активированный дигалогендифениларил. Катализатором является фтористый цезий.

С целью увеличения растворимости и других эксплуатационных показателей проводят сульфирование ароматических полиэфиркетонов обработкой оксидом серы [100, 111, 114, 115].

Резюмируя приведенный анализ литературных источников, можно отметить, что, начиная с середины XX века и по наше время разработаны методы синтеза и получен большой ряд ароматических полиэфир- и сополиэфирэфиркетонов, обладающих высокими эксплуатационными характеристиками. Однако, все предлагаемые способы получения данного класса полимеров, имеют ряд недостатков: длительность процесса, сложности очистки конечного продукта, не всегда возможно достичь требуемой молекулярной массы и т.д. В связи с этим, разработка и совершенствование методов синтеза ароматических полиэфир- и сополиэфирэфиркетонов остаются научной и прикладной проблемой. Это вызывает необходимость продолжения исследований в этой области, в частности, разработка усовершенствованных, воспроизводимых, масштабируемых методик синтеза [132-136, 138].

Из приведенных в обзоре сведений можно заключить, что синтез поли- и сополиэфиркетонов по реакциям ароматического нуклеофильного замещения является более предпочтительным и перспективным, нежели по аналогичным электрофильным реакциям. Это дает возможность получать полиэфиры с требуемой молекулярной массой и широким спектром важных прикладных свойств. В связи с этим, реакции нуклеофильного замещения стали целью данной работы.

1.2. Применение материала ПЭЭК

В аэрокосмической промышленности ПЭЭК в основном заменяет алюминий и другие металлические материалы для изготовления различных деталей самолетов, тем самым снижая массу различных деталей самолетов, в то же время, увеличивая массу полезных грузов. ПЭЭК можно использовать для изготовления топливных фильтров, болтов, гаек и катушек. В 1980 году компания Imperial Chemical Industries Ltd (ICI) выпустила на рынок препрег РЕЕК APC-2, который впоследствии использовался для изготовления передовых аэрокосмических термопластичных композитов с наиболее практичными свойствами. ПЭЭК обладает лучшей радиолокационной и диэлектрической проницаемостью. Этот материал обладает превосходными свойствами поглощения микроволн, которые могут ослаблять импульсы с частотами от 0,1 МГц до 50 ГГц, поэтому композитные материалы на основе ПЭЭК часто используются во многих современных самолетах-истребителях. Кроме того, APC-2 представляет собой однонаправленный армирующий материал из углеродного волокна Celion G40-700 и гибридных мультифиламентных нитей РЕЕК и особенно подходит для производства несущих винтов вертолетов и ракетных корпусов. Основные результаты применения, следующие: CF/РЕЕК, наносится на большинство носовых багажных перегородок самолетов серии Airbus и днища всасывающих патрубков авиационных насосов, оперение самолета F-117A и брюшные панели фюзеляжа самолета C-130. Обшивка фюзеляжа самолета Rafale, дверь передней стойки шасси самолета V-22, крышка топливного бака A-400M и т.д.; Airbus широко использует GF/РЕЕК для изготовления кабельных каналов, кабельных крюков и вентиляторов внутри пропеллера; вся крышка топливного бака A380 изготовлена с использованием материалов CF/РЕЕК и GF/РЕЕК; дверь основного шасси F-22 изготовлена с использованием IM7/РЕЕК (APC-2) [139, 140].

В настоящее время 40 % производимого на международном рынке ПЭЭК применяется в автомобильной промышленности, где востребованы хорошие показатели стойкости к трению и механические свойства ПЭЭК. Он мо-

жет заменить нержавеющей сталь и титановые сплавы при производстве компонентов, таких как внутренние крышки двигателя, подшипники, прокладки, уплотнения и втулки подшипников подвески, юбки поршней и кольца сцепления, его также можно использовать в автомобильных трансмиссиях, тормозах, системах кондиционирования воздуха и поршневых блоках двигателя [141].

Электронная промышленность является второй по величине областью применения ПЭЭК, на долю которой приходится около 25 % от общего объема производства. В частности, при перекачке сверхчистой воды используются трубы, клапаны и насосы из ПЭЭК, которые защищают воду от загрязнения, что широко используется за рубежом. ПЭЭК может использоваться в фитингах и клапанах систем сверхчистой воды, в полупроводниковой промышленности и других отраслях промышленности, таких как инкрустированные заглушки, высоконадежные соединители, кабельные заглушки, распределительные коробки, выводы для электропроводки, катушки с пластинчатым каркасом, корпуса аккумуляторных батарей, упаковка микросхем. ПЭЭК обладает не только превосходными электроизоляционными свойствами, но отличными технологическими свойствами и химической стойкостью. Части, изготовленные из него, могут выдерживать воздействие высоких температур при термической сварке, а вторичная обработка может осуществляться различными способами. Следовательно, ПЭЭК можно использовать для изготовления диэлектрических пленок для держателей пластин, разъемов, печатных плат и высокотемпературных разъемов. ПЭЭК также используется в электронной промышленности для передачи и хранения сверхчистой воды, таких как трубы, клапаны, насосы и контейнеры. В настоящее время во многих зарубежных СБИС-системах используется ПЭЭК [142-145].

В энергетической промышленности ПЭЭК используют благодаря таким свойствам, как устойчивость к высоким температурам, стойкость к гидролизу и радиационная стойкость. Температура длительного непрерывного использования составляет 250 °С, при этом сохраняет хорошие механические

характеристики и диэлектрические свойства при дозе облучения 1100 Мрад. Следовательно, его можно использовать в качестве высокоэффективного материала в ядерных реакторах, военных кораблях и других изделиях, испытывающих интенсивное воздействие окружающей среды, таких как электромагнитные провода, кабели, катушки, соединители и клапаны. При разведке нефти ПЭЭК может использоваться для изготовления зондов со специальной геометрией, соединителей для извлечения масла [146, 147].

Материалы ПЭЭК нашли широкое применение и в области **машиностроения и химической промышленности** благодаря хорошим механическим свойствам, а также хорошим показателям химической стойкости, стойкости к истиранию и высокой термостойкости. Данные полимеры выдерживают давление до 2,5 МПа и температуру до 260 °С. ПЭЭК нерастворим во всех растворителях, кроме концентрированной серной кислоты. В химической промышленности и других перерабатывающих производствах ПЭЭК-смолы обычно используются для изготовления клапанов компрессора, поршневых колец уплотнения, а также различные химические насосы и компоненты клапанов. Замена нержавеющей стали на такой материал для изготовления рабочего колеса вихревого насоса значительно снижает уровень износа и шума, тем самым продлевая срок службы. Кроме того, типичные продукты ПЭЭК включают фиксаторы подшипников, металлические вкладыши подшипников, детали сцепления, вакуумные детали силовых тормозов, лопасти для загрузки шкивов, детали копировального оборудования, защитные кожухи для рН-метров, котлов, абажуры для микроскопов, проволоку, кронштейны для двигателей, гнезда для батарей ракет, болты, гайки, лабораторные пинцеты и т.д. [148].

Большое применение ПЭЭК нашли и в области медицины. ПЭЭК выдерживает до 3000 циклов автоклавирования при температуре 134 °С, что делает ее пригодной для получения изделий для хирургии и стоматологического оборудования. В условиях воздействия горячей воды, пара, растворителей и химических реагентов ПЭЭК демонстрирует высокие показатели ме-

ханической прочности, хорошей стойкости к нагрузкам и гидrolитической стабильности, что позволяет использовать его для изготовления различных медицинских устройств, требующих высокотемпературной стерилизации паром. Преимущества ПЭЭК заключаются в легком весе, нетоксичности, коррозионной стойкости и т.д. Это материал, который наиболее близок по свойствам к кости человеческого тела и может стать при необходимости заменителем костной ткани. Использование ПЭЭК вместо металла для изготовления костных имплантов является еще одним важным направлением применения в области медицины. [149-151].

В области покрытий ПЭЭК можно нанести в виде сверхтонкого порошка с помощью электростатического распыления в псевдооживленном слое и плазменного покрытия на металлическую поверхность, что может значительно повысить показатели коррозионной стойкости, износостойкости, изоляции и теплозащиты металлических деталей и компонентов. Он подходит для оборудования и труб, для очистки воды, изготовления медицинских приборов, днища электрических утюгов и кухонных плит и т.д. [152, 153].

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Исходные реагенты

4,4'- дифторбензофенон (FC_6H_4)₂CO

Это бесцветное твёрдое вещество, молярная масса 218,20 г/моль, $t_{\text{пл.}}=107,5-108,5$ °С (380,6-381,6 К) [154]. Перед синтезом перекристалizовывали из пропанола – 2 и сушили до постоянного веса.

1,4- диоксибензол, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$

Бесцветное кристаллическое вещество с температурой плавления 170-175 °С, молярная масса 110,11г/моль. Растворим в воде [155]. Вещество перекристалizовывали из смеси дистиллированной воды и этанола.

4,4'– дигидроксиdifенил, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2$

Бесцветное или белое твердое вещество, не растворимо в воде. Растворим в этаноле и эфире, молярная масса 186,210 г·моль⁻¹, температура плавления 283 °С (556 К) [156]. Использовали вещество марки «хч» производства КНР. Перед использованием сушили в вакууме при $t=100$ °С без дополнительной очистки.

Карбонат калия (K_2CO_3)

Белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде. Мало-токсичен, относится к III классу опасности. Молярная масса 138,205 г/моль, температура плавления 891 °С [157]. Использовали карбонат калия фирмы «Вектон», предварительно сушили до постоянного веса.

Карбонат натрия (Na_2CO_3)

Бесцветные кристаллы или белый порошок, гигроскопичен, не растворим в ацетоне и сероуглероде; малорастворим в этаноле; хорошо растворим в глицерине и воде. Молярная масса 105,99 г/моль, температура плавления 854 °С [158]. Использовали карбонат натрия фирмы «Вектон», предварительно высушенный до постоянного веса.

1,1'-сульфонилбензол (дифенилсульфон), $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SO}_2$

Это белое с сероватым оттенком твёрдое вещество, растворимое в органических растворителях. Молярная масса 218,272 г/моль, температура плавления 128,5 °С [250]. При проведении синтезов использовали дифенилсульфон, высушенный до постоянной массы.

Пропанол-2, (CH₃CH(OH)CH₃)

Органическое соединение, простейший вторичный одноатомный спирт алифатического ряда. Прозрачная, бесцветная жидкость с резким характерным запахом. Изопропиловый спирт обладает наркотическим действием. Хорошо растворяет многие эфирные масла, алкалоиды, некоторые синтетические смолы и другие химические соединения. Растворяет некоторые виды [159] пластмасс и резины. Молярная масса 60,09 г/моль, температура кипения 82,4 °С. Использовался продукт фирмы «Реахим», который сушится над хлористым кальцием (CaCl₂) в инертной среде.

Ацетон, C₃H₆O

Органическое вещество, относящееся к классу насыщенных кетонов. Бесцветная летучая жидкость с характерным запахом. Неограниченно смешивается с водой и полярными органическими растворителями, ограниченно смешивается с неполярными растворителями [160]. Ценный промышленный растворитель. Благодаря низкой токсичности широко применяется в производстве. Молярная масса 58,08г/моль, температура кипения 56,1 °С. Использовали чистый ацетон марки «хч» от фирмы «Реахим».

Метанол, CH₃OH

Органическое вещество, простейший представитель гомологического ряда одноатомных спиртов, бесцветная жидкость с запахом этилового спирта. Опасный для человека яд. 2,04 г/моль, температура кипения 64,7 °С [161]. Использовали метанол фирмы «Реахим», марки «хч» использовали без предварительной очистки.

Гексабромбензол, C₆Br₆

Вещество представляет собой белый порошок. Не растворяется в воде, но растворяется в этаноле, эфире и бензоле. Молекулярная составляет

551,7 г/моль. Температура плавления 327 °С. Степень белизны 93,0 %. Содержание брома превышает 86 % [165].

1,2-дихлорэтан, $\text{ClCH}_2\text{—CH}_2\text{Cl}$

Хлорорганическое вещество, бесцветная жидкость со сладковатым запахом, 98,96 г/моль, температура кипения 83,47 °С. Сильное наркотическое средство. Вещество очищено по известной методике [164].

2.2. Методы синтеза полимеров и сополимеров

2.2.1. Получение ароматического полиэфирэфиркетона из 1,4-диоксибензола

Исходные реагенты: 11,0114 г (0,1 моль) ДОБ, 22,9116 г (0,105 моль) ДФБФ, 17,276 г (0,125 моль) калия карбоната, 0,284 г (0,002 моль) сульфата натрия, 0,16 г (0,002 моль) титана диоксида, 70 г дифенилсульфона, 125 мл N-метилпирролидона.

Оборудование: сердцевидная трехгорлая колба емкостью 250 мл, снабженная мешалкой с электроприводом, насадка Дина-Старка, затвор с газоотводной трубкой, термометры, обратный холодильник с приемником для отгоняющейся жидкости, электрическая плита (нагреватель), баня со сплавом Вуда, фильтр Шотта, воронка Бюхнера с колбой Бунзена.

В сердцевидную трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой с электроприводом, вводом газообразного азота, обратным холодильником и ловушкой Дина-Старка помещают реагенты. Включают подачу газообразного азота. Колба помещается в сплав Вуда, сосуд с которым установлен на нагревателе. Нагревание проводят, наблюдая за показаниями термометров. Температуру поднимают до 185 °С, отгоняя воду выдерживают 30 минут, затем при 245 °С – 90 минут. Реакционную смесь нагревают до 330 °С выдерживают 180 минут. Выключают нагреватель и проводят охлаждение продукта реакции, медленно прибавляя 125 мл N-метилпирролидона. Содержимое колбы принимает суспензионное состояние, которое отфильтровывают и отмывают от остатков сульфонилдифенила и фторида калия диметилкетон и

чистой водой. Фильтраты собирают и регенируют диметилкетон. Собранные фракции дифенилсульфона и диметилкетона применяют для следующих синтезов и очистки АПЭЭК. Синтезированные ароматический полиэфирэффиркетон представляет собой порошок с размерами частиц 20-42 мкм [201].

2.2.2. Синтез сополиэфирэффиркетона на основе диана и гидрохинона

Исходные реагенты: 1,712 г (0,0075 моль, 10 %) дифенилолпропана, 16,365 г (0,075 моль) дифторбензофенона, 13,5 г (0,0975 моль) калия карбонат, 200 мл N, N - диметилацетамида, 7,4325 г (0,0675 моль, 90 %) гидрохинона.

Оборудование: сердцевидная трехгорлая колба емкостью 300 мл, снабженная мешалкой с электроприводом, насадка Дина - Старка, затвор с газотводной трубкой, термометры, обратный холодильник с приемником для отгоняющейся жидкости, электрическая плита (нагреватель), силиконовая баня, фильтр Шотта, воронка Бюхнера с колбой Бунзена.

В реакционную трехгорлую сердцевидную колбу, снабженную мешалкой с электроприводом, обратным холодильником с усовершенствованной ловушкой Дина-Старка (с возможностью отслеживания температуры кипения отгоняемых паров азеотропной смеси), термометром и затвором с газотводной трубкой для ввода газообразного азота, помещают исходные компоненты (за исключением гидрохинона), включают подачу газообразного азота. Колба помещается в силиконовую баню, которая установлена на нагреватель. Нагревание проводят, наблюдая за показаниями термометров, ступенчато по режиму: 130 °С – 25 мин., 140 °С – 35 мин., 155 °С – 50 мин., 170 °С – до наступления постоянства температуры кипения отгоняющихся паров (по термометру в переходном устройстве). После этого выдерживают 15 минут и понижают температуру до 55 °С. При постоянной подаче азота добавляют в колбу гидрохинон. Нагревают содержимое колбы до 166 °С и выдерживают реакционную смесь 120 минут. Реакционную массу разбавляют отогнанным в ходе реакции диметилацетамидом. Полученный полимер осаждают в под-

кисленной щавелевой кислотой воде медленным прикапыванием и перемешивании. Полученный сополиэфирэфиркетон промывают дистиллированной водой и проводят сушку при 65 °С – 90 минут, 120 °С – 30 минут, 155 °С – 30 минут, 180 °С – 60 минут [173].

2.2.3. Синтез ароматического сополиэфирсульфонкетона из 4,4'-дигидроксидифенила, бис(*n*-хлорфенил) сульфона и бис-(4-фторфенил) кетона

Исходные реагенты: 13,966 г (0,075 моль, 100 %) ДОДФ, 2,154 г (0,0075 моль) ДХДФС, 13,5 г (0,0975 моль) карбоната калия, 14,729 г (0,0675 моль) ДФБФ, 200 мл N, N-диметилацетамида.

Оборудование: сердцевидная трехгорлая колба емкостью 300 мл, снабженная мешалкой с электроприводом, насадка Дина- Старка, затвором с газоотводной трубкой, термометры, обратный холодильник с приемником для отгоняющейся жидкости, фильтр Шотта, воронка Бюхнера с колбой Бунзена, электрическая плита (нагреватель), масляная баня.

В реакционный аппарат, снабженную мешалкой с электроприводом, усовершенствованной ловушкой Дина-Старка (позволяет следить за температурой отгоняемых паров), термометром и затвором с газоотводной трубкой для ввода газообразного азота, помещают исходные компоненты (за исключением бис-(4-фторфенил) кетона), включают подачу газообразного азота. Колба помещается в масляную баню, которая установлена на нагреватель. Нагревание проводят, наблюдая за показаниями термометров, ступенчато по режиму: 130 °С – 25 мин., 140 °С – 35 мин., 155 °С – 50 мин., 170 °С – до наступления постоянства температуры кипения отгоняющихся паров (по термометру в переходном устройстве). После этого выдерживают 15 минут и понижают температуру до 55 °С. При постоянной подаче азота добавляют в колбу бис-(4-фторфенил) кетон. Нагревают содержимое колбы до 166 °С (по масляной бане), и выдерживают реакционную смесь 120 минут. Реакционную массу разбавляют отогнанным в ходе реакции диметилацетамидом. По-

лученный полимер осаждают в подкисленной щавелевой кислотой воде, медленным прикапыванием и перемешивании. Полученный сополиэфирэфиркетон промывают дистиллированной водой и проводят сушку при 65 °С – 90 минут, 120 °С – 30 минут, 155 °С – 30 минут, 180 °С – 60 минут [190, 191].

2.2.4. Синтез ароматического полиэфирэфиркетона из 4,4'-диокси-3,3',5,5'-тетрабромфталофенона, 4,4'-дифторбензофенона и карбоната калия

Исходные реагенты: 35,6595 г ТБФФ, 12,2737 г ДФБФ, 8,5522 г карбоната калия, 150 мл N, N-диметилацетамида.

Оборудование: сердцевидная трехгорлая колба емкостью 250 мл с механической мешалкой с электроприводом, насадка Дина-Старка, затвор с газоотводной трубкой, термометры, обратный холодильник с приемником для отгоняющейся жидкости, фильтр Шотта, воронка Бюхнера с колбой Бунзена, электрическая плита (нагреватель), масляная баня.

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой с электроприводом, с усовершенствованной насадкой Дина-Старка, термометром и затвором с газоотводной трубкой для ввода газообразного азота, помещают исходные компоненты. Колба помещается в масляную баню, которая установлена на нагревателе. Нагревание проводят, наблюдая за показаниями термометров, ступенчато по режиму: 130 °С – 25 мин., 140 °С – 35 мин., 155 °С – 50 мин., 170 °С – до наступления постоянства температуры кипения отгоняющихся паров (по термометру в переходном устройстве). После этого выдерживают 15 минут и понижают температуру до 55 °С. При постоянной подаче азота добавляют в колбу N, N-диметилацетамид. Нагревают содержимое колбы до 166 °С (по масляной бане), и выдерживают реакционную смесь 120 минут. Реакционную массу разбавляют регенерированным, в ходе реакции, диметилацетамидом и осаждают полимер, прикапывая к подкисленной щавелевой кислотой воде при высокой скорости перемешивания. Полученный сополиэфирэфир-

кетон промывают дистиллированной водой и проводят сушку при 65 °С – 90 минут, 120 °С – 30 минут, 155 °С – 30 минут, 180 °С – 60 минут [192].

2.2.5. Синтез ароматического сополиэфирсульфонкетона из 4,4'-диокси-3,3',5,5'-тетрабромфталофенона, 4,4'-диокси-3,3',5,5'-тетрабромдифенилпропана, 4,4'-дихлордифенилсульфона и 4,4'-дифторбензофенона

Исходные реагенты: 7,132 г (0,0112 моль) ТБФФ, 55,071 г (0,101 моль) ТБДОФП, 3,231 г (0,0112 моль) ДХДФС, 22,0935 г (0,0,101 моль) ДФБФ, 20,25 г (0,146 моль) карбоната калия, 12,409 г (0,0022 моль) ГББ, 300 мл N, N-диметилацетамида.

Оборудование: сердцевидная четырехгорлая колба емкостью 500 мл с мешалкой с электроприводом, насадка Дина - Старка, затвор с газоотводной трубкой, термометры, обратный холодильник с приемником для отгоняющейся жидкости, фильтр Шотта, воронка Бюхнера с колбой Бунзена, электрическая плита (нагреватель), масляная баня.

В четырехгорлую сердцевидную колбу, снабженную мешалкой с электроприводом, усовершенствованной насадкой Дина- Старка, термометром и затвором с газоотводной трубкой для ввода газообразного азота, помещают исходные компоненты. Колба помещается в масляную баню, которая установлена на нагревателе. Нагревание проводят, наблюдая за показаниями термометров, ступенчато по режиму: 130 °С – 45 мин., 140 °С – 60 мин., 150 °С – 50 мин., 170 °С – до наступления постоянства температуры кипения отгоняющихся паров (по термометру в переходном устройстве). После этого выдерживают 25 минут и понижают температуру до 50 °С. При постоянной подаче азота добавляют в колбу ГББ и выдерживают в течение 50 минут. Реакционную массу разбавляют отогнанным в ходе реакции азеотропом диметилацетамида с водой, и осаждают полимер, приливая к подкисленной щавелевой кислотой воде при высокой скорости перемешивания. Полученный сополиэфирэфиркетон промывают дистиллированной водой и проводят сушку

при 65 °С – 90 минут, 120 °С – 30 минут, 155 °С – 30 минут, 180 °С – 60 минут [191].

2.2.6. Получение капсулированного ароматического полиэфирэфиркетона на основе 4,4'-дифенилолпропана и 4,4'-дифтордифенилкетона

Исходные реагенты: 8 г (0,035 моль) 4,4'-дифенилолпропана, 7,64 г 4,4'-дифтордифенилкетона, 6,3 г карбоната калия, 122,5 мл трихлорметана, 0,25 л водного раствора желатина, 90 мл N, N-диметилацетамида.

Оборудование: сердцевидная четырехгорлая колба объемом 200 мл с мешалкой с электроприводом, насадка Дина -Старка, затвор с газоотводной трубкой, термометры, обратный холодильник с приемником для отгоняющейся жидкости, фильтр Шотта, воронка Бюхнера с колбой Бунзена, электрическая плита (нагреватель), масляная баня.

В сердцевидную колбу, снабженную мешалкой с электроприводом, приспособлением для ввода инертного газа и усовершенствованной насадкой Дина-Старка и затвором с газоотводной трубкой для ввода газообразного азота, помещают исходные компоненты. Колба помещается в масляную баню, которая установлена на нагреватель. Нагревание проводят, наблюдая за показаниями термометров. После полного отделения воды, температура отгоняющихся паров принимает постоянное значение, выдерживают 30 минут, и количественно удаляют ДМАА с образующейся в ходе реакции водой. Понижают до 53 °С и добавляют трихлорметан. Полностью растворив полиэфир, температуру понижают до 25 °С, на воронке Шотта отделяют нерастворимые соли. Раствор полиэфира в хлороформе промывают дистиллированной водой до полного удаления солей. Затем к раствору ароматического полиэфирэфиркетона, помещенному в реакционную емкость, добавляют водный раствор желатина, при интенсивном перемешивании в течение 30 мин. После этого, проводят нагревание по режиму: 37 °С – 30 мин.; 53 °С – 25 мин.; 67 °С – 85 мин. Отключив нагреватель, реакционную смесь охлаждают до 47±6 °С. Добавляют 200 мл деионизированной воды. Содержимое колбы

отфильтровывают на воронке Бюхнера с колбой Бунзена, промывают на фильтре 150 мл воды и ставят в сушильный шкаф, при температуре 80 °С на 2 часа. Продукт представляет собой сыпучий, капсулированный порошок ароматического полиэфирэфиркетона, неслипающийся и не образующий пыли при переработке. Согласно данным, полученным ситовым анализом и на оптическом микроскопе, частицы порошка имеют сферическую форму со средним диаметром 75-80 мкм [199].

2.2.7. Капсулирование ароматического полиэфирэфиркетона на основе бисфенола А и дифторбензофенона

Исходные реагенты: 25 мл 0,5 %-го раствора желатина, раствор 0,25 г ароматического полиэфирэфиркетона (бисфенола А и дифторбензофенона), 5 мл хлороформа.

Оборудование: сердцевидная трехгорлая колба объемом 150 мл с механической мешалкой, термометры, прямой холодильник с приемником для отгоняющихся летучих веществ, фильтр Шотта, воронка Бюхнера с колбой Бунзена, электрическая плита (нагреватель), водяная баня.

В сердцевидную колбу, снабженную мешалкой, прямым холодильником для отгонки летучих веществ, загружают ароматический полиэфирэфиркетон в виде белых хлопьев, хлороформ. Нагревание проводят, наблюдая за показаниями термометров, ступенчато по режиму: 22 °С – 33 мин., 35 °С – 40 мин., 52 °С – 30 мин., 65 °С – 150 мин. Затем отключают нагревание, содержимое колбы охлаждают до 50±5 °С, разбавляют 30 мл дистиллированной воды. Осадок с колбы отфильтровывают на воронке Бюхнера с колбой Бунзена, промывают на фильтре 120 мл воды и сушат. Получают 0,235 г (практический выход 94 %) порошка капсулированного полиэфирэфиркетона. Согласно данным, полученным ситовым анализом и на оптическом микроскопе, частицы порошка имеют сферическую форму со средним диаметром 50-85 мкм [221, 236].

2.2.8. Аппретирование углеволокна сополиэфирэфиркетон

Исходные реагенты: 24,75 г (99 масс. %) углеродное волокно (0,2 мм), раствор 0,25 г (1,0 масс. %) ароматический сополиэфирэфиркетон (ДОДФ, ДОФП, ДФБФ) в 100 мл 1,4-диоксана (0,24 %-й раствор).

Оборудование: круглодонная трехгорлая колба емкостью 200 мл с механической мешалкой, термометры, прямой холодильник, электрическая плита (нагреватель), силиконовая баня.

В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную прямым холодильником, устройством для подачи газообразного азота, нагревателем и механической мешалкой, помещают реагенты. Включают мешалку, подачу азота и перемешивают в течение 30 мин при комнатной температуре. Нагревание проводят, наблюдая за показаниями термометров, ступенчато по режиму: 45 °С – 20 мин.; 60 °С – 30 мин.; 80 °С – 35 мин.; 105 °С – 25 мин.; 120 °С – 30 мин.

Аппретированный продукт сушат в вакуумном шкафу при температуре 110-120 °С в течении 115 минут [246-249].

2.3. Инструментальные методы исследования полимеров

ИК-спектроскопия является одним из наиболее информативных физических методов исследования высокомолекулярных органических соединений.

Сущность метода заключается в способности полимеров реагировать с инфракрасным излучением, которое проявляется появлением на спектрах полос поглощения, соответствующих валентным колебаниям различных функциональных групп (карбонильных, гидроксильных, сложных и простых эфирных групп и др.).

Исследования полученных полимеров проводились с использованием спектрометра:



«SpectrumTwo» (PerkinElmer)

Определение вязкости и средневязкостной молекулярной массы

Для исследования молекулярных характеристик полиэфиров были использован метод определения характеристической вязкости. Для исследований был использован усовершенствованный вискозиметр Уббеллоде с висязим уровнем, при температуре $t=25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Вязкости рассчитывают для 0,5 %-х растворов полимера в разных растворителях. Относительную ($\eta_{\text{относительная}}$), удельную ($\eta_{\text{удельная}}$) и приведенную ($\eta_{\text{приведенная}}$) вязкости вычисляют:

$$\eta_{\text{относительная}} = \eta_{\text{раствора}} / \eta_{\text{растворителя}};$$

$$\eta_{\text{удельная}} = \eta_{\text{относительная}} - 1;$$

$$\eta_{\text{приведенная}} = \eta_{\text{удельная}} / C$$

Характеристическую вязкость $[\eta]$ определяют по уравнению Марка-Хаувинка-Куна:

$$[\eta] = K \cdot M^{\alpha}$$

Метод турбидиметрического титрования для экспресс-анализа ММР

Метод турбидиметрического титрования – это быстрый метод экспресс-анализа молекулярно-массового распределения (ММР). Он состоит в измерении мутности раствора полимера при постоянном добавлении к нему осадителя. Результаты турбидиметрического титрования образца исследуемого полимера представляют в виде кривой зависимости оптической плотности среды от объёмной доли добавленного осадителя. По мере добавления осадителя мутность возрастает до тех пор, пока не выделится весь полимер.

Преимущества метода:

- возможность определения весовых долей и молекулярной массы фракций без их выделения из раствора;

- установление пределов растворимости полимера и оценка пригодности пары растворитель – осадитель для фракционирования обычными методами.

Турбидиметрическое титрование доступно для широкого применения, так как не требует специального дорогостоящего оборудования, а может проводиться на обычном фотоколориметре.

Рентгеноструктурный анализ

Дифрактограммы синтезированных полимеров получены на приборе BRUKER D2 PHASER:



Прибор позволяет количественно и качественно провести фазовый анализ, определить параметры элементарной ячейки, размеров кристаллитов, степень кристалличности.

Дифференциальная сканирующая калориметрия

Температурные характеристики синтезированных в рамках данной работы полиэфирэфиркетонов и сополиэфирэфиркетонов оценивали способом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе DSC 4000 фирмы PerkinElmer по ГОСТ 56724-2015.



Определение показателя текучести расплава

Прибор ПТР-ЛАБ-02 использовали для определения текучести расплава синтезированных полиэфиров:



На приборе определяют массу полиэфирэфиркетона или сополиэфирэфиркетона, которая вытекает под нагрузкой 5 килограмм, через капилляр диаметром 2,095 миллиметров, при 380 °С за десять секунд. Показатель текучести расплава рассчитывают по формуле:

$$ПТР = \frac{600 \cdot m}{t}, \text{ г/(10 мин)}$$

где m – масса полимера (г); t – время между двумя измерениями (мин).

Термогравиметрический анализ

Термогравиметрический анализатор непрерывно измеряет массу в зависимости от температуры или времени. ТГА АПЭЭК, АСПЭЭК, АСПЭЭСК исследованы на приборе фирмы «PerkinElmer» TGA4000, по ГОСТ 29127-91.



Термическую стойкость определяют в инертной среде (азот, аргон), а термоокислительную – в воздушной среде.

Исследование огнестойкости

Методика измеряет минимальное процентное содержание кислорода в атмосфере, которое требуется для незначительной поддержки горения.



Для оценки огнестойкости был использован метод кислородного индекса. Измерения проводили на образцах, имеющих размеры $0,1 \times 0,1 \times 0,002$ мм, которые были установлены вертикально в камере, через которую пропускают поток кислород-азотной смеси в определенном соотношении. Образец поджигали в верхнем конце с помощью газовой горелки, которую потом убирают, начало процесса горения отсчитывают от момента загорания образца. Содержание кислорода в такой критической смеси называется предельным кислородным индексом материала, которого сделан образец.

Ударная вязкость по Изоду

Ударная вязкость – работа удара, необходимая для разрушения образца, отнесённая к единице площади его поперечного сечения. Она определяется на стандартных образцах, изготовленных из испытуемого материала, и выражается в килоджоулях на квадратный метр (кДж/м^2). Испытуемые образцы изготавливаются в виде брусков прямоугольного сечения размерами $4 \times 10 \times 80$ мм, изготовленных литьем под давлением, энергия маятника 11 Дж. Прибором для испытаний служит маятниковый копер:



GotechTestingMachineCT-7045-MD (Тайвань)

ГЛАВА 3. АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНЫ, СОПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНЫ, СОПОЛИЭФИРЭФИРСУЛЬФОНКЕТОНЫ И КОМПОЗИТЫ НА ИХ ОСНОВЕ

3.1. Разработка усовершенствованного способа синтеза ароматических полиэфирэфиркетонов, сополиэфирэфиркетонов, сополиэфирсульфонкетонов в растворах

Развитие химической технологии полимеров в большей мере направлено на совершенствование уже имеющихся в промышленности способов получения полимерных материалов. Широко применяемые в автомобилестроении, электронной и авиакосмической технике полисульфоны, поликарбонаты, полигидроксиэфиры, полиэфиркетоны и другие получают реакциями поликонденсации в растворе. К сожалению, этот способ получения полимеров малоэкологичен из-за большого количества используемых растворителей, стоки которых могут загрязнять окружающую среду.

Кроме целевого продукта реакции – полимера в условиях неравновесной высокотемпературной поликонденсации образуются низкомолекулярные побочные продукты: соли, хлороводород, газы, вода. Для повышения степени превращения мономеров побочные продукты необходимо удалять из реакционной зоны. В случае образования воды она отгоняется в виде азеотропной смеси с используемым в реакции растворителем [167, 168, 175]. Таким образом, важнейшим фактором, приводящим к образованию высокомолекулярного полимера, является выбор растворителя, способный образовывать низкокипящие азеотропы.

Для проведения в лабораторных условиях высокотемпературной неравновесной поликонденсации чаще всего используется известная установка (рисунок 1А). Завершение процесса определяют визуально по отсутствию выделяемых побочных продуктов. В условиях масштабирования процесса и проведения его в иных реакторах проследить визуально за ходом и завершением процесса не представляется возможным.

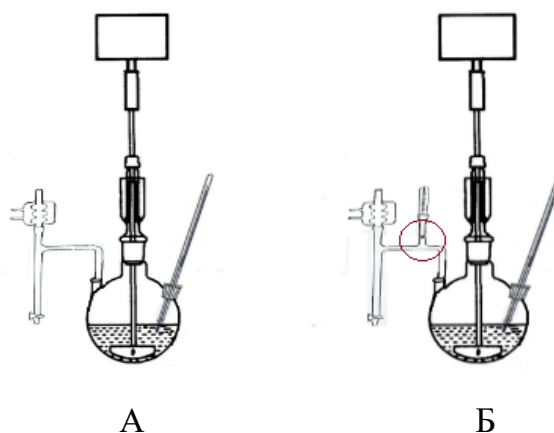


Рисунок 1 – Типичная установка по получению полимеров в растворах методом высокотемпературной неравновесной азеотропной поликонденсации: А – обычная; Б – усовершенствованная

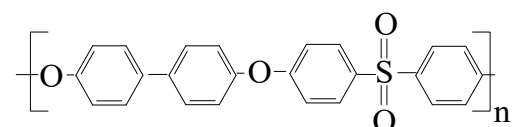
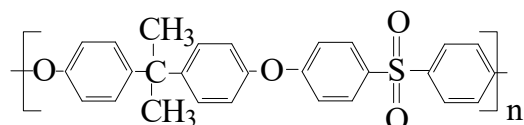
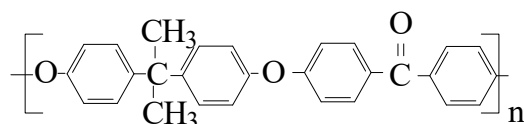
Проведение реакции на известных установках (рисунок 1А) может привести к получению полимеров с чрезвычайно высокой молекулярной массой, что затруднит их переработку методом экструдирования из-за низкого показателя текучести расплава.

В связи с этим в аппаратное оформление лабораторной установки были внесены технические изменения, что позволило сделать более совершенной саму методику получения полимеров высокотемпературной азеотропной поликонденсацией [169-173]. В переходное колено насадки Дина-Старка было встроено дополнительное колено для термометра и отбора проб – дополнительная точка контроля (рис. 1Б). Это позволяет более строго отслеживать ход процесса по температуре отгоняющихся паров, показателю преломления и другими физико-химическими методами. Достижение постоянства физико-химических показателей отгоняемых паров можно считать точкой завершения реакции.

Способ позволяет ингибировать реакцию поликонденсации до момента получения высоковязкого раствора полимера. Для полисульфонов, полифениленсульфонов, полиэфиркетонов, полиэфирэфиркетонов достаточно получить полимеры, приведенные вязкости которых находятся в интервале 0,55-

0,75 дл/г. Они хорошо перерабатываются методом экструдирования (ПТР – 20-30 г/10 мин. при нагрузке 5 кг/см²), обладают комплексом высоких эксплуатационных показателей, как теплофизических, так и физико-механических.

Оценку применимости представленной усовершенствованной методики провели путем синтеза трех синтезированных ранее полиэфиров следующих структур:



где, (1) – полиэфирэфиркетон (ПЭЭК) на основе 4,4'-диоксифенилпропана (ДОФП) и 4,4'-дифторбензофенона (ДФБФ); (2) - полисульфон на основе ДОФП и 4,4'-дихлордифенилсульфона (ДХДФС); (3) - полифениленсульфон на основе 4,4'-диоксифенила (ДОДФ) и ДХДФС.

Реакции осуществлены с использованием в качестве растворителей N, N-диметилацетамида (N, N-ДМАА) и N-метил-пирролидона(N-МП).

На рисунках 2 и 3 представлены зависимости температур кипения азеотропных смесей ДМАА-Н₂О и МП-Н₂О от времени в реакциях синтеза указанных трех полимеров. Термометр, установленный в дополнительном колене переходного устройства, позволяет достоверно оценивать течение реакции поликонденсации.

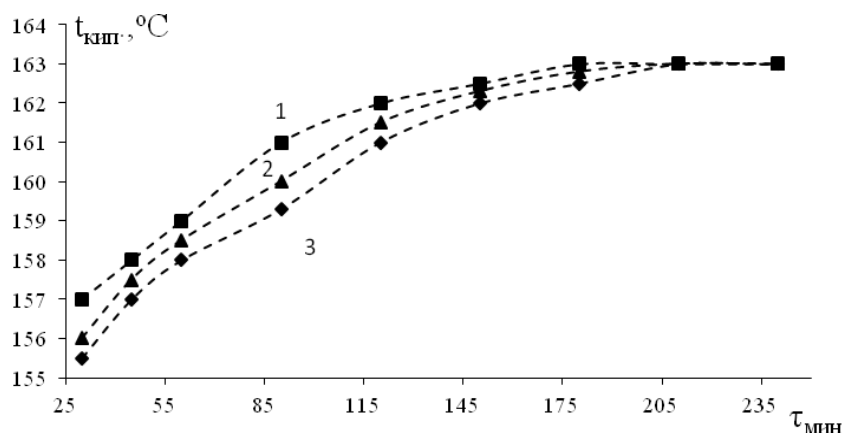


Рисунок 2 – Зависимости температур кипения азеотропных смесей N,N-ДМАА-Н₂О от времени в реакциях синтеза: 1 – ПЭЭК на основе ДОФП и ДФБФ; 2 – полисульфон на основе ДОФП и ДХДФС; 3 – полифениленсульфон на основе ДОДФ и ДХДФС

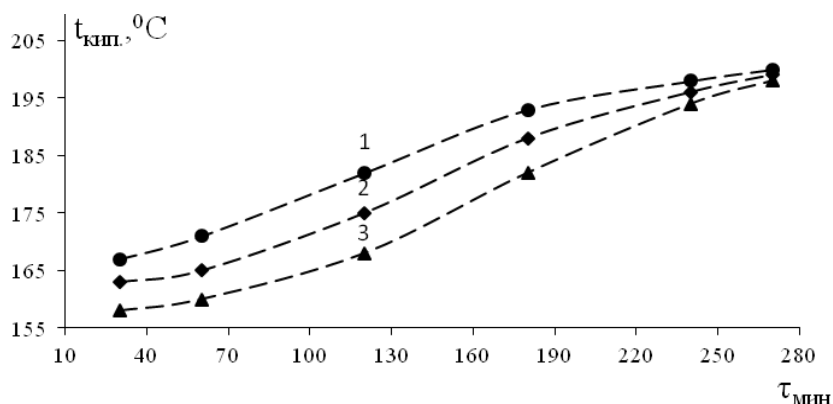


Рисунок 3 – Зависимости температур кипения азеотропных смесей N-МП - Н₂О от времени в реакциях синтеза: 1 – ПЭЭК на основе ДОФП и ДФБФ; 2 – полисульфон на основе ДОФП и ДХДФС; 3 – полифениленсульфон на основе ДОДФ и ДХДФС

Можно заметить, что при определенном времени синтеза, температуры кипения отгоняемых паров азеотропных смесей ДМАА-Н₂О и МП-Н₂О принимают постоянные значения. Для каждой конкретной реакции это время указывает на завершение процесса поликонденсации.

Показатели преломления азеотропных смесей с увеличением времени поликонденсации повышаются, приближаясь к значению показателя прелом-

ления чистого диметилацетамида. Рисунок 4 демонстрирует симбатное изменение показателя преломления азеотропных смесей ДМАА-Н₂О в реакциях синтеза приводимых полимеров.

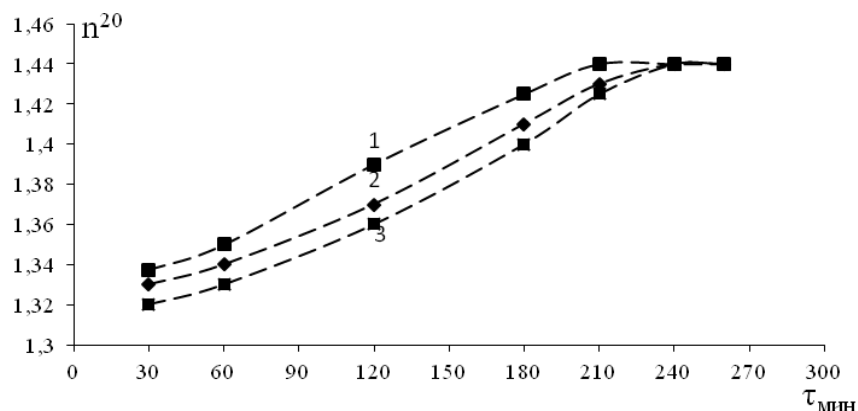


Рисунок 4 – Динамика значений показателей преломления азеотропных смесей N,N-ДМАА-Н₂О в реакциях синтеза: 1 – ПЭЭК на основе ДОФП и ДФБФ; 2 – полисульфон на основе ДОФП и ДХДФС; 3 – полифениленсульфон на основе ДОДФ и ДХДФС

Зависимости степени завершенности реакций поликонденсации с течением времени представлены на рисунке 5.

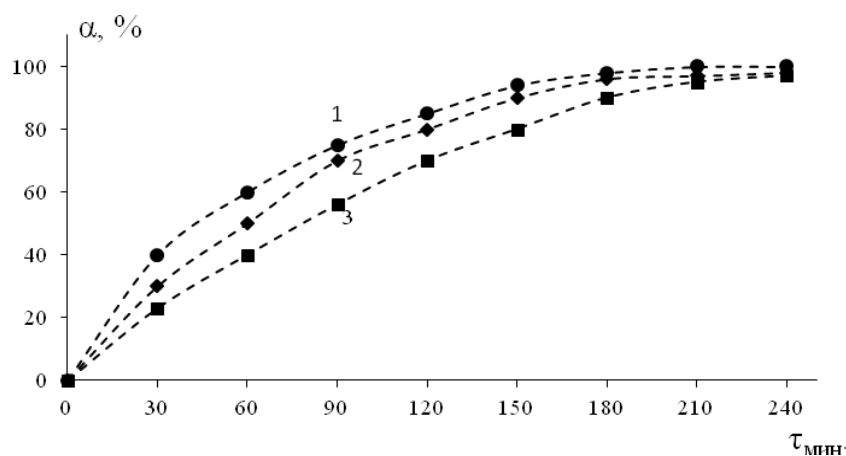


Рисунок 5 – Зависимости степеней завершенности реакций поликонденсации в N,N-ДМАА от времени в реакциях синтеза: 1 – ПЭЭК на основе ДОФП и ДФБФ; 2 – полисульфон на основе ДОФП и ДХДФС; 3 – полифениленсульфон на основе ДОДФ и ДХДФС

На рисунке 6 даны зависимости приведенных вязкостей полимеров от времени в диметилацетамиде.

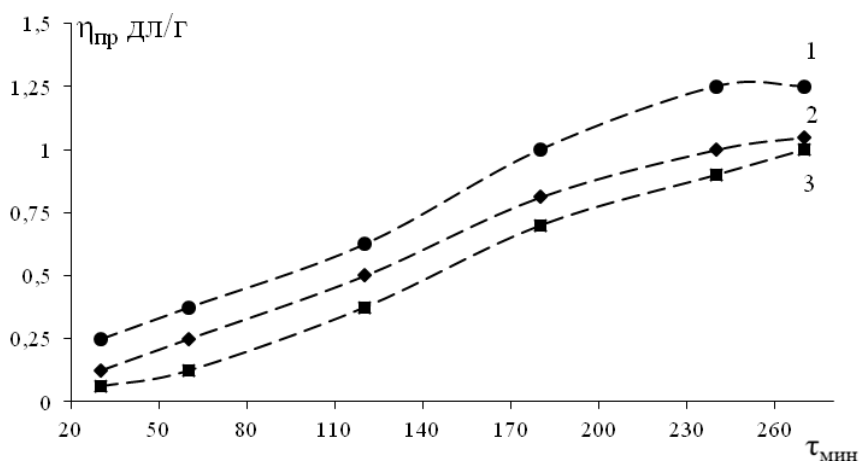


Рисунок 6 – Зависимости приведенных вязкостей от времени в реакциях синтеза: 1 – ПЭЭК на основе ДОФП и ДФБФ; 2 – полисульфон на основе ДОФП и ДХДФС; 3 – полифениленсульфон на основе ДОДФ и ДХДФС. Растворитель – N,N-ДМАА

Из характера кривых рисунка 6 можно заключить, что времени поликонденсации 2,5-3,5 часа достаточно, чтобы получить удобные для переработки полимеры.

Таким образом, в рамках диссертационной работы разработана и апробирована на разных классах поликонденсационных полимеров методика синтеза полимеров, позволяющая по физическим параметрам отгоняемых побочных продуктов определить степень завершенности реакции и получение полимеров требуемой молекулярной массы.

3.2. Некоторые особенности синтеза сополиэфирэфиркетонов и сополиэфирсульфонкетонов

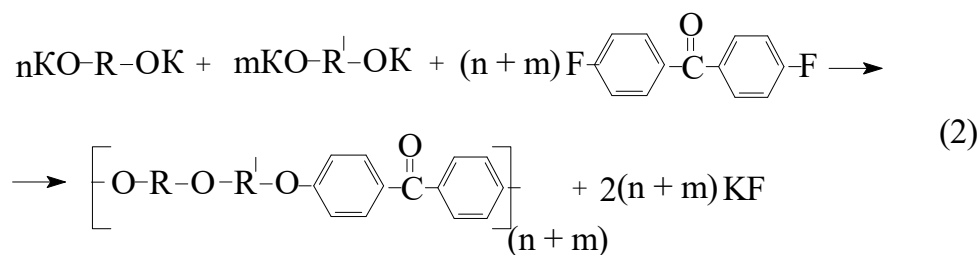
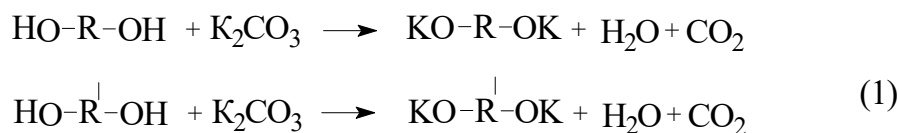
Многие области современной быстроразвивающейся техники нуждаются в качественно новых, макромолекулярных соединениях и композитах с уникальными теплофизическими и механическими показателями. Набираю-

щими высокую популярность представителями конструкционных и пленочных полимерных соединений являются полиэфирикетоны и сополиэфир-фиркетоны ароматического ряда [174-176]. Такие полимеры в настоящее время из-за своих важных, специфических эксплуатационных свойств стали незаменимыми в ряде отраслей современной высокотехнологичной техники и их производство с каждым годом неуклонно растёт [5, 178-180].

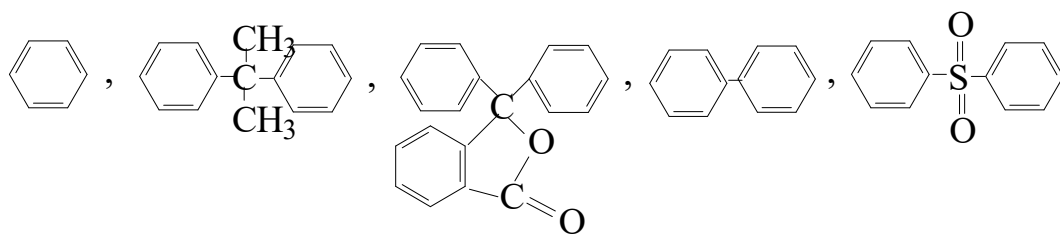
Особый интерес при синтезе ароматических сополиэфиров различного строения представляет вопрос порядка загрузки реагентов в реакционную емкость. Ранее в работах [181, 182] было изучено влияние химической природы различных электрофильных реагентов на молекулярную массу при синтезе полиариленэфиркетонов и ароматических полиэфирсульфонов реакциями высокотемпературной поликонденсации.

В представленной работе исследовано влияние порядка загрузки различных по химической природе нуклеофильных реагентов – 4,4'-диоксидифенилпропана (ДОФП), 4,4'-диоксидифенилсульфона (ДОФС), 1,4-диоксибензола (ДОБ), 4,4'-диоксидифенила (ДОДФ), 4,4'-диоксифталофенона (ДОФФ), на процессы сополиконденсации с 4,4'-дифторбензофеноном (ДФБФ) и свойства полученных сополимеров [170-181].

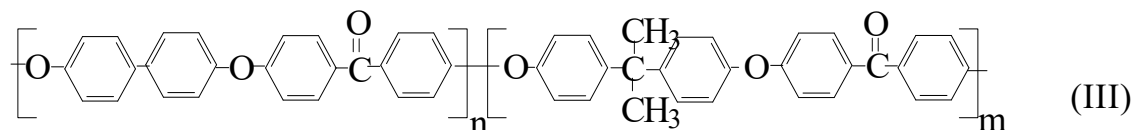
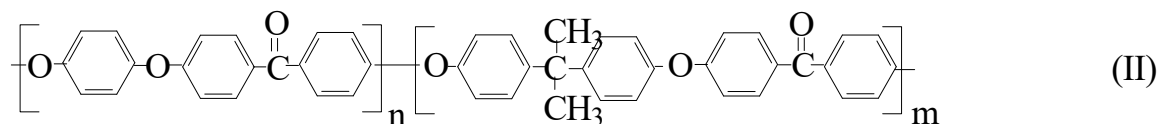
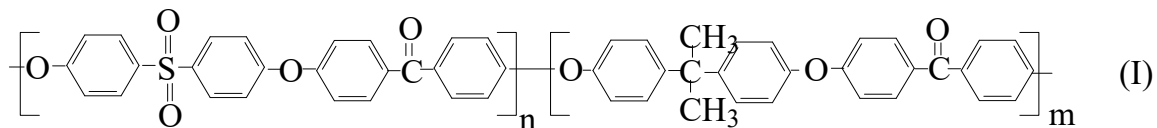
Ароматические сополиэфиркетоны (АСПЭК) получали по следующим схемам (1,2) реакции:



где R и R' – остатки диолов:



Синтезированы АСПЭК следующих структур:



При общем электрофильном реагенте 4,4'-дифторбензофеноне, АСПЭК в качестве нуклеофильной части содержат диолы: (I) – 4,4'-диоксидифенилсульфон и 4,4'-диоксидифенилпропан; (II) – 4,4'-диоксидифенил и 4,4'-диоксидифенилпропан, (III) – 1,4,-диоксибензол и 4,4'-диоксифталофенон.

Представленные АСПЭК получены реакцией нуклеофильной высокотемпературной сополиконденсации в среде диполярных апротонных растворителей, преимущественно N, N-диметилацетамида (ДМАА) непрерывным методом. В некоторых случаях использовались смеси указанных растворителей с диметилсульфоном.

Проведенные эксперименты по выяснению влияния порядка загрузки диолов в реакционный сосуд (рис. 7), выявили существенную зависимость приведенной вязкости 0,5 %-х растворов АСПЭК и некоторых важных свойств от порядка загрузки реагентов.

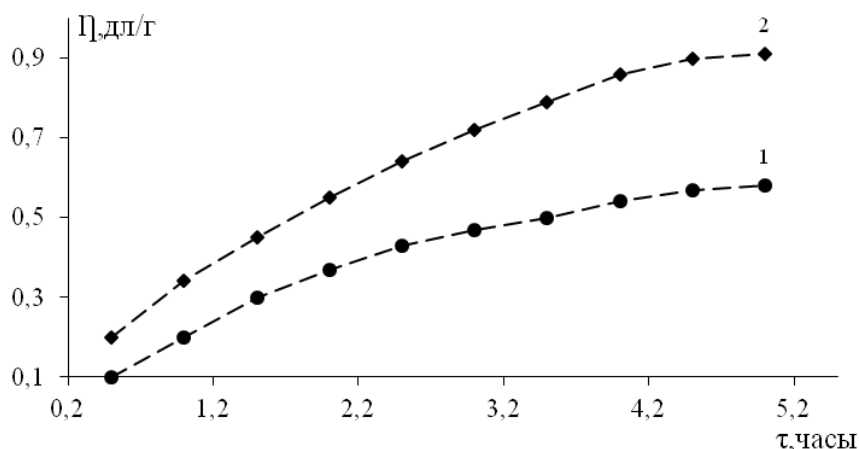


Рисунок 7 – Зависимости приведенной вязкости АСПЭК (I) на основе ДОФП и ДОФС (по 50 мол. %) от времени реакции: 1 – одновременная загрузка реагентов; 2 – поэтапная загрузка мономеров

Ход кривых зависимости приведенной вязкости, и соответственно молекулярной массой от времени реакции показывает, что синтезированные при постадийной загрузке дифенолов (рис. 7, кривая 2) АСПЭК имеют более высокие значения вязкости, чем при одновременной загрузке диолов в реакционную колбу.

Исходя из приведенных сведений, для получения сополимеров с более высокими эксплуатационными характеристиками, сделано заключение о целесообразности проведения реакции синтеза АПЭЭК и АСПЭЭК в две стадии: в первую очередь вводим менее активный диол, после чего добавляем – более активный [193]. В конце процесса синтеза, реакционная смесь разбавляется отогнанным в ходе получения АСПЭСК диметилацетамидом, что приводит к экономии растворителя, упрощению стадии выделения полимера, удешевлению стоимости сополиэфира и лучшей очистке конечного продукта от ионных примесей.

Из зависимости приведенной вязкости АСПЭК от мольного соотношения дифенолов видно (рис. 8), что с повышением содержания ДОФС, приведенная вязкость сополимеров в обоих случаях понижается, но в случае по-

стадийной загрузки диолов в реакционную емкость, приведенная вязкость АСПЭК имеет более высокие значения (рис. 8, кривая 2):

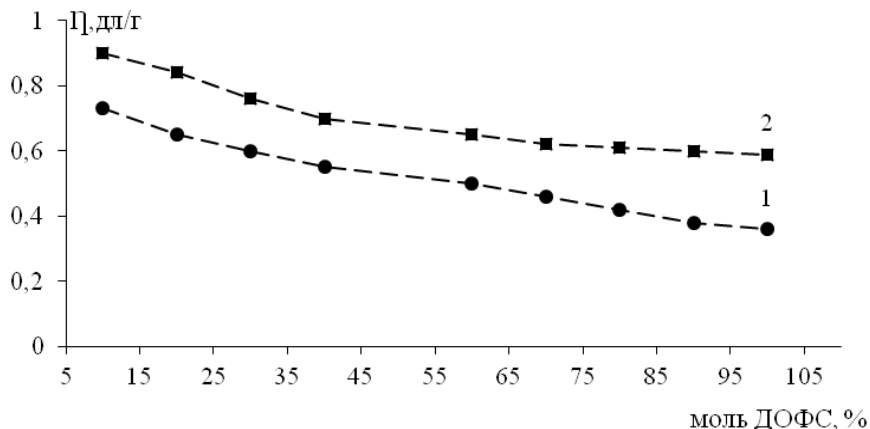
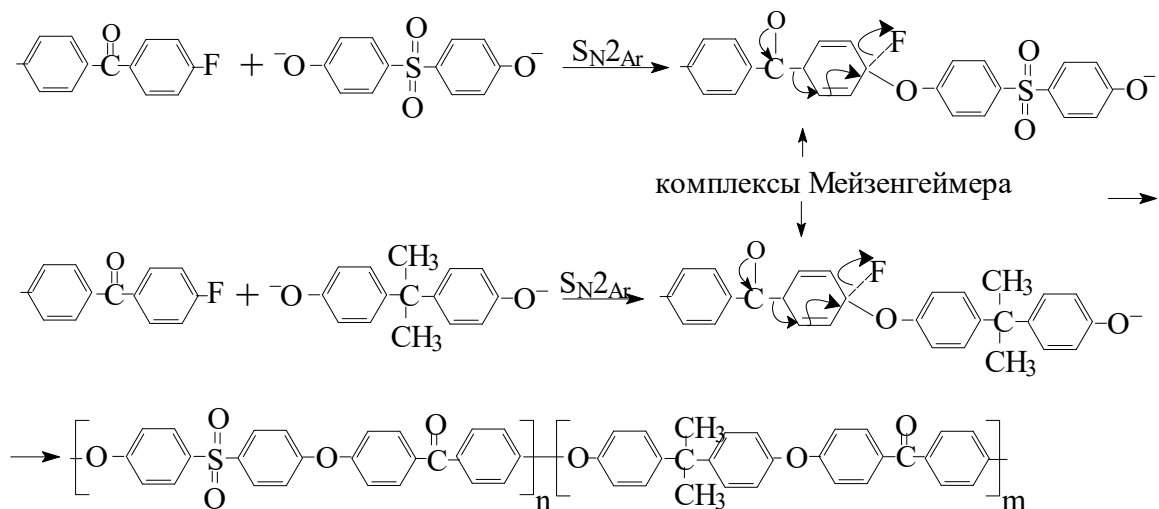


Рисунок 8 – Зависимости приведенной вязкости АСПЭК (η) от содержания ДОФС. 1 – одновременная загрузка реагентов; 2 – постадийная загрузка мономеров

Причина различия приведенных вязкостей АСПЭК объясняется разной химической природой применяемых мономеров, вступающих в реакции по механизму нуклеофильного замещения. По современным представлениям при синтезе полиэфирэфиркетонов сначала образуются промежуточные комплексы Мейзенгеймера:

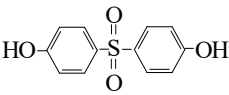
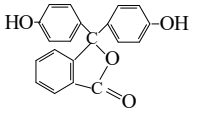
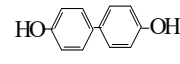
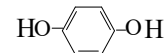
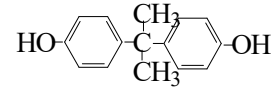


Изопропильная группа дифенилпропана отталкивает от себя электроны (является электронодонором), что повышает активность дифенола в

реакциях нуклеофильного замещения, в то время как сульфоновая группа ДОФС, как электроноакцепторная, понижает.

В таблице 1 приведены относительные показатели кислотности (ΔpK_2) и суммарные сигма-константы Гаммета ($\Sigma\sigma(\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-M})$) определяющие их активность в реакциях нуклеофильного замещения [195].

Таблица 1 – Физико-химические свойства диолов

| Диол | Название | ΔpK_2 | $\Sigma\sigma(\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{M-})$ |
|---|---------------------------|---------------|--|
|  | 4,4'-диоксидифенилсульфон | 2,74 | 0,66 |
|  | 4,4'-диоксифталофенон | 4,82 | 0,21 |
|  | 4,4'-диоксидифенил | 5,14 | 0,16 |
|  | 1,4-диоксибензол | 5,33 | -0,05 |
|  | 4,4'-диоксидифенилпропан | 5,89 | -0,11 |

Исходя из сведений таблицы можно заключить, что с повышением основности диола и уменьшением суммарной σ -константы Гаммета $\Sigma\sigma(\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-M})$ должна возрастать его активность в реакциях нуклеофильного замещения. Изложенное находит реальное подтверждение и на практике – при прочих одинаковых условиях синтеза, ароматические полиэфирэфиркетоны, синтезированные на основе ДОФП имеют более высокую молекулярную массу, чем на основе ДОФС.

Строение полученных сополимеров подтверждены методом ИК-спектроскопии и элементным анализом. На рисунках 10-12 представлены ИК-спектры ПЭЭК на основе 1,4-диоксибензола, 4,4'-диоксидифенилпропана и сополиэфирэфиркетона с мольными содержаниями диолов соответственно 75 и 25 %.

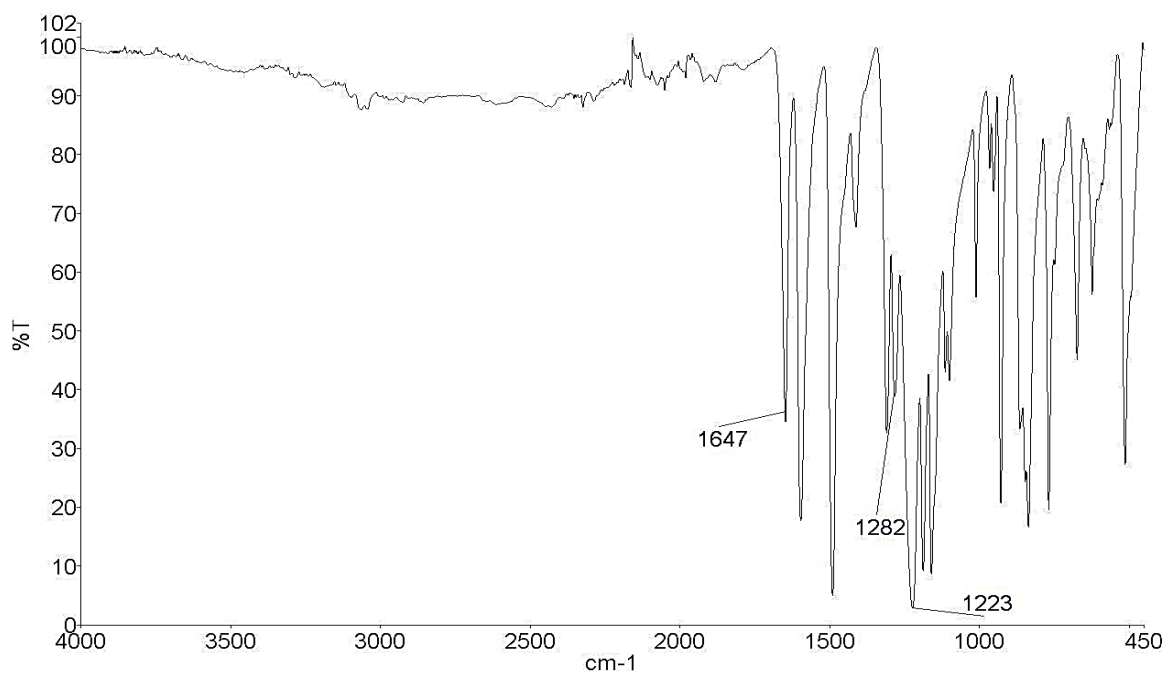


Рисунок 9 – ИК-спектрограмма ароматического полиэфирэфиркетона, синтезированного из 4,4'-дифторбензофенона и 1,4-диоксибензола

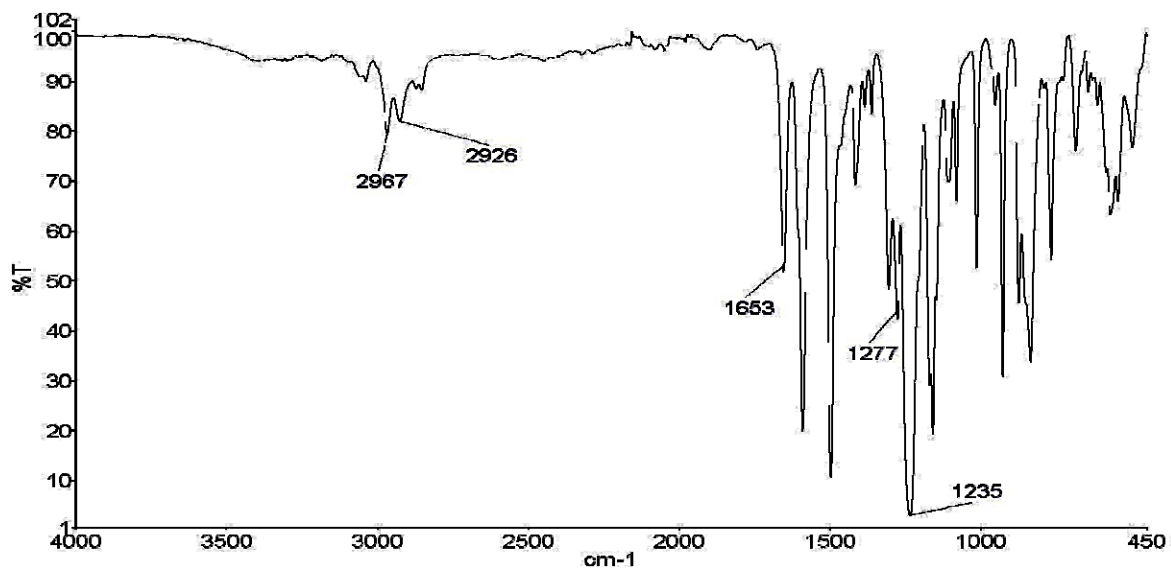


Рисунок 10 – ИК-спектрограмма ароматического полиэфирэфиркетона, синтезированного из 4,4'-дифенилпропана

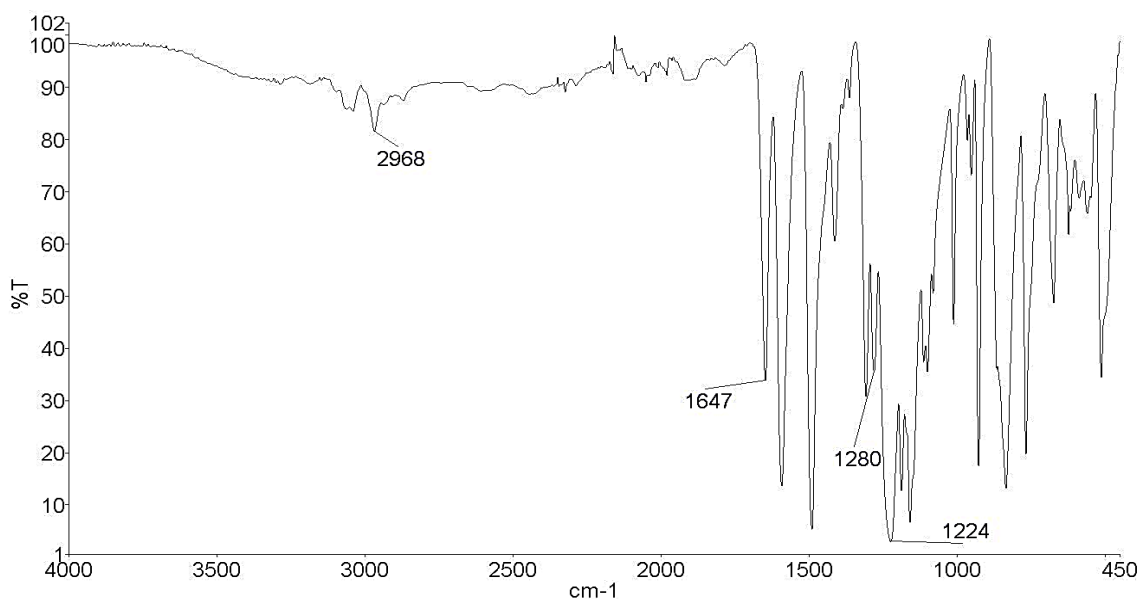


Рисунок 11 – ИК-спектрограмма сополиэфирэфиркетона, содержащего гидрохинон – 75 мол. % 1,4-диоксибензола и 25 мол. % 4,4'-диоксидифенилпропана

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

3.2.1. Свойства синтезированных ароматических полиэфир- и сополиэфирэфиркетонов

Для определения прикладных возможностей синтезированных ароматических полиэфир- и сополиэфирэфиркетонов исследованы физико-механические и термические свойства.

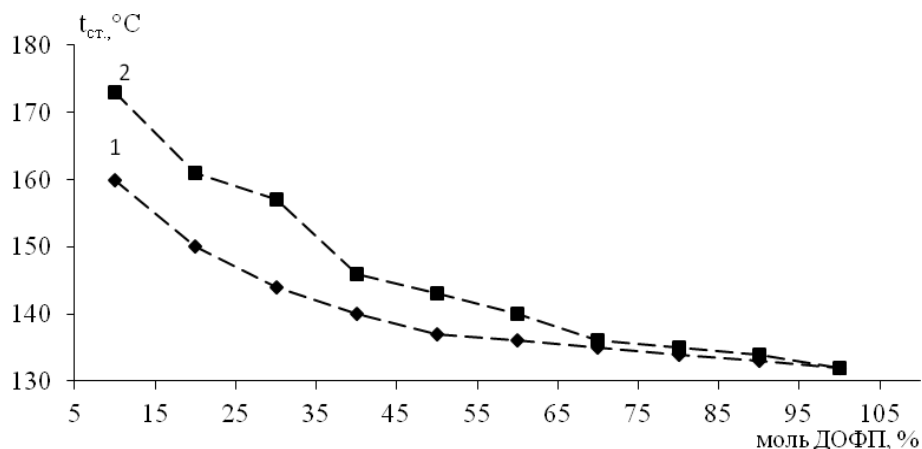


Рисунок 12 – Зависимости температуры стеклования АСПЭК (I) от мольного содержания 4,4'-диоксифенилпропана. 1 – однотайная загрузка диолов; 2 – постайная загрузка диолов

Как видно из рис. 12 с повышением мольной доли 4,4'-диоксифенилпропана происходит стабильное снижение температуры стеклования АСПЭК-I, но в случае постайной загрузки диолов значения температур стеклования более высоки. Объяснить различие температур стеклования

АСПЭК можно различной химической активностью используемых дифенолов в реакции сополиконденсации и различными их взаимодействиями 4,4'-дифторбензофеноном при разных путях синтеза.

Наблюдаемое повышение ударной вязкости приведенных АСПЭК с повышением мольной доли 4,4'-диоксифенилсульфона (рис. 13) вероятно, объясняется указанными выше факторами. С увеличением молекулярной массы полученных полимеров наблюдается повышение ударной вязкости во всех случаях.

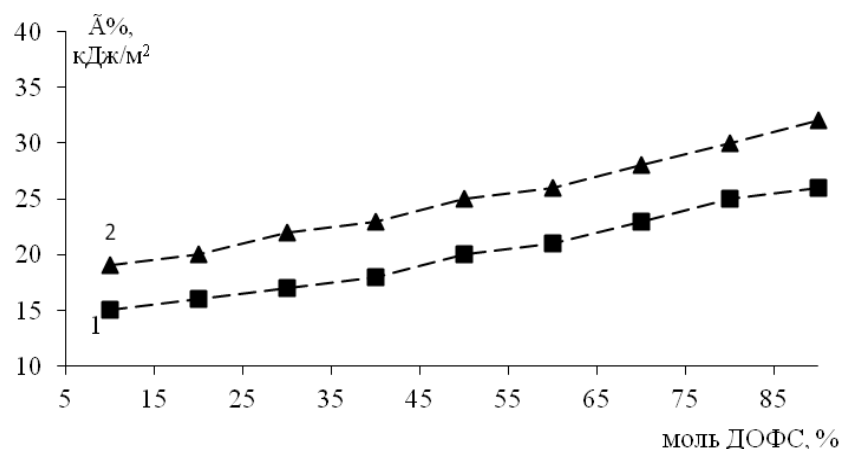


Рисунок 13 – Зависимости удельной ударной вязкости АСПЭЖ (I) от мольного содержания 4,4'-диоксиdifенисульфона. 1 – одностадийная загрузка диолов; 2 – двухстадийная загрузка диолов

Термостойкость (рис. 14) синтезированных АСПЭЖ, заметно повышается с повышением содержания 4,4'-диоксиdifенилпропана.

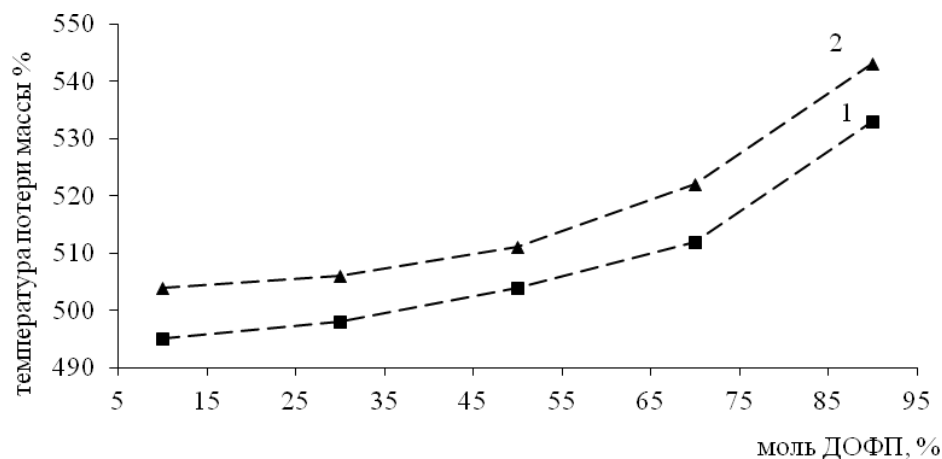


Рисунок 14 – Влияние способа загрузки исходных веществ на температуру 10 %-ной потери массы АСПАЭЖ (I): 1 – одностадийная загрузка диолов; 2 – двухстадийная загрузка диолов

Изложенное с учетом известного факта о том, что активность концевых феноксидных групп и атомов галогенов в реакциях замещения с ростом полимерной цепи понижается, дает основание заключить, что порядок загрузки реагентов в реакционную емкость в процессе синтеза АСПЭЖ с регулируемыми свойствами

мой молекулярной массой зависит от физико-химических характеристик диоксисоединений.

Аналогичные изменения свойств сополимеров обнаружены и для других сополимеров – АСПЭЖ (II) и (III).

Таблица 2 – Некоторые свойства* синтезированных АСПЭЖ

| № структуры | АСПЭЖ (по 50 моль % диолов) | ТГА, температура потерь массы в воздухе, °С | | | T _{ст.} , °С | T _{пл.} , °С | Π _{прив.} , дл/г | Ā с над-резом, кДж/м ² |
|-------------|-----------------------------|---|-----|-----|-----------------------|-----------------------|---------------------------|-----------------------------------|
| | | 2% | 5% | 10% | | | | |
| (II) | ДОФС | | | | | | | |
| | + | 489 | 504 | 510 | 144 | | 0,68 | 25 |
| | ДОФП | 483 | 498 | 505 | 137 | | 0,54 | 20 |
| (III) | ДОДФ | | | | | | | |
| | + | 485 | 500 | 511 | 153 | 302 | 0,75 | 26 |
| | ДОФП | 475 | 488 | 496 | 145 | 332 | 0,55 | 18 |

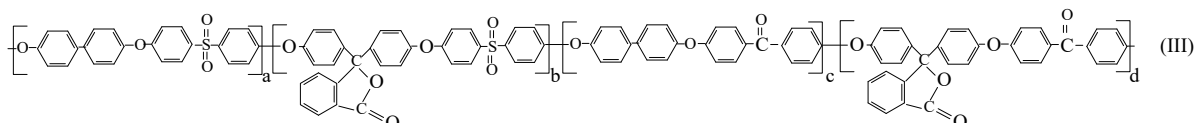
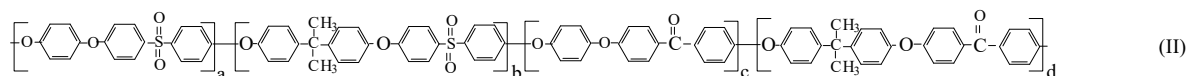
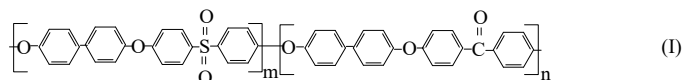
*Наверху – двухстадийная загрузка диолов, внизу – одностадийная загрузка.

Таким образом, в ходе проведенных экспериментов выявлено, что сополиконденсация 4,4'-дифторбензофенона с диолами, с поэтапной загрузкой реагентов в реакционный сосуд, позволяет получать АСПЭЖ с более высокой молекулярной массой и важными эксплуатационными свойствами. Увеличение содержания 4,4'-диоксидифенилпропана в полиэфирах приводит к повышению их термической стойкости и вязкости (молекулярной массы), понижению ударной прочности и температуры стеклования.

3.2.2. Синтез ароматических полиэфир- и сополиэфирсульфонкетон- НОВ

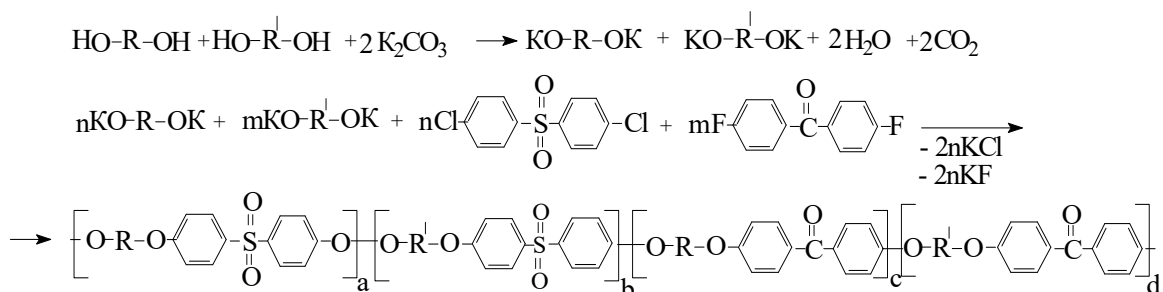
Успешная реализация принципа поочередного введения в процесс синтеза АСПЭЖ мономеров согласно их возрастающей активности, позволила перейти к следующему этапу выполнения работы – разработке новых ароматических сополиэфирсульфонкетон-НОВ и способов их получения.

Как показали исследования, требованиям к эксплуатационным свойствам ароматических сополиэфирсульфонкетонов (АСПЭСК) соответствуют полимеры со следующими структурами:



синтезированные из ДОБ и ДОФП (2 нуклеофила), ДХДФС и ДФБФ (2 электрофила).

Схемы протекающих реакций можно представить:

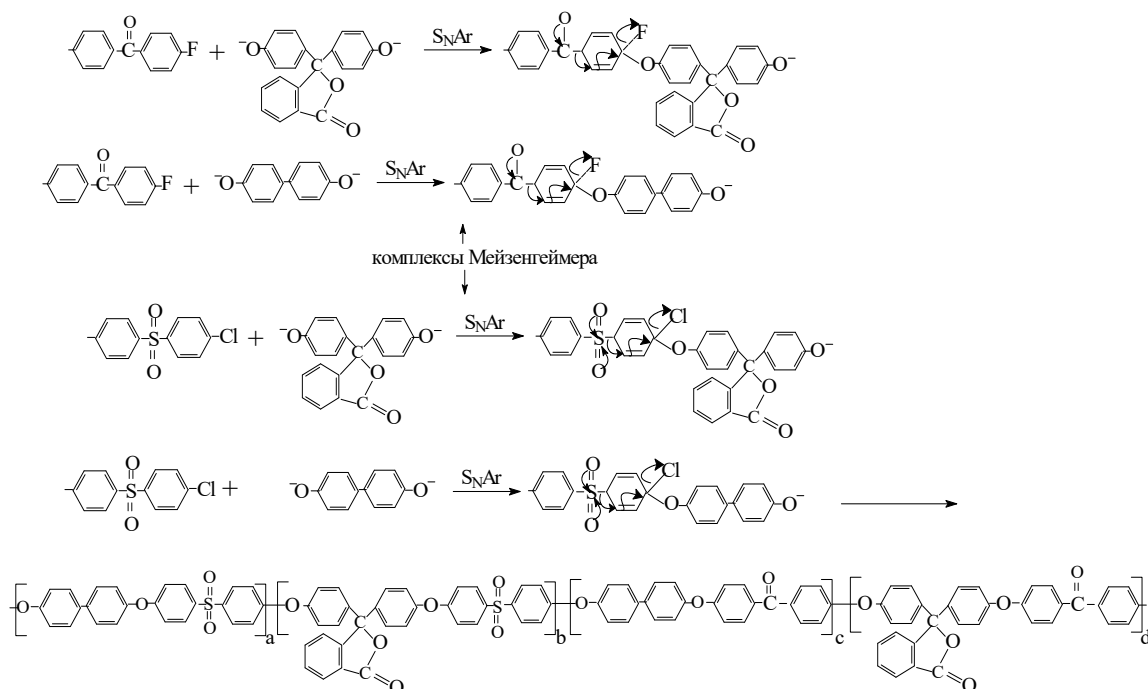


где R и R' – остатки диолов: ДОБ, ДОДФ, ДОФП, ДОФФ.

Процессы сополиконденсации проведены непрерывным методом при поэтапной загрузке дигалоидпроизводных, с последующим разбавлением реакционной смеси, отогнанным в процессе синтеза азеотропом. Было обнаружено, если добавлять в реакционную емкость отогнанную азеотропную смесь, которая содержит воду, образующуюся в процессе синтеза, осаждение продукта значительно упрощается. Чтобы сравнить результаты, также параллельно проводились опыты с одновременной загрузкой всех реактивов.

Можно предположить следующий, наиболее вероятный, согласующийся с общепринятыми представлениями, механизм реакции образования АСПЭСК. Реакции замещения галогенов в дифтордифениларене и дихлорди-

фенилсульфоне проходят через стадию образования комплексов Мейзенгеймера, при котором имеет место стабилизация отрицательного заряда ароматического ядра электронами электроноакцепторной группы:



Концентрационные зависимости вязкости (1) и температуры стеклования (2) ароматического сополиэфирэфирсульфонкетона, синтезированного из двух нуклеофилов и двух электрофилов, от количества 4,4'-диоксидифенилпропана и 4,4'-дихлордифенилсульфона иллюстрирует рисунок 15.

Выявлено, что с увеличением количества нуклеофильного компонента 4,4'-диоксидифенилпропана, и электрофильного 4,4'-дихлордифенилсульфона в сополиэфирэфирсульфонкетонах, повышаются вязкость и температура стеклования.

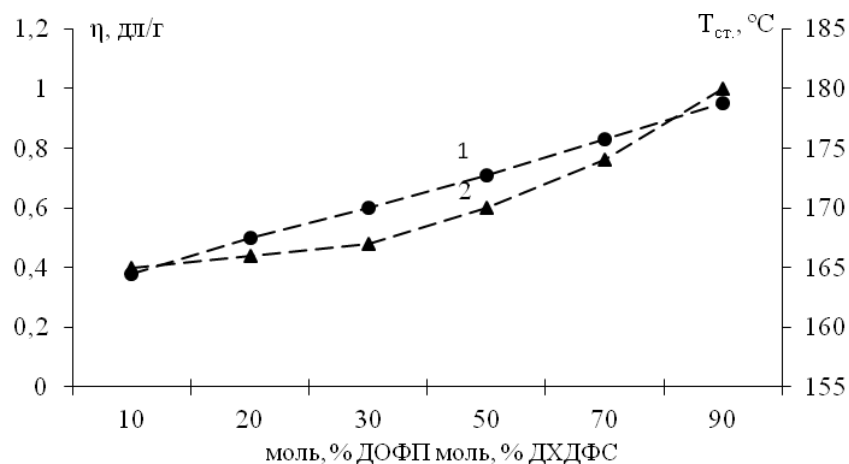


Рисунок 15 – Концентрационные зависимости вязкости (1) и температуры стеклования (2) ароматического сополиэфирэфирсульфонкетона от количества 4,4'-диоксидифенилпропана и 4,4'-дихлордифенилсульфона

В том же АСПЭЭСК, повышение количественного содержания 1,4-диоксибензола и 4,4'-дифтордифенилкетона, сопровождается (рис. 16) увеличением термоокислительной стойкости.

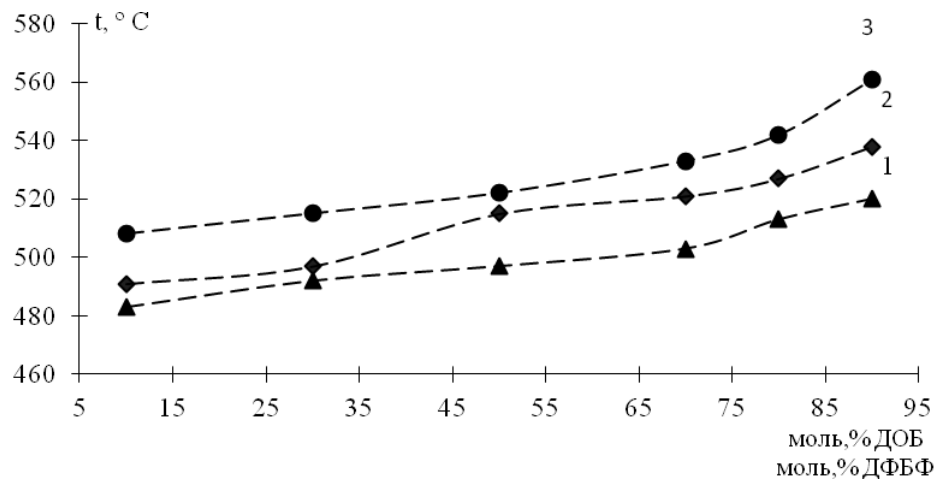


Рисунок 16 – Зависимости температур потерь массы АСПЭЭСК от мольного содержания ДОБ и ДФБФ: 1 – 2 %; 2 – 5 %; 3 – 10 %

На рисунке 17 представлена кривая ТГА АСПЭЭСК, проведенного на воздухе. Как видно, сополимер обладает высокой термостойкостью.

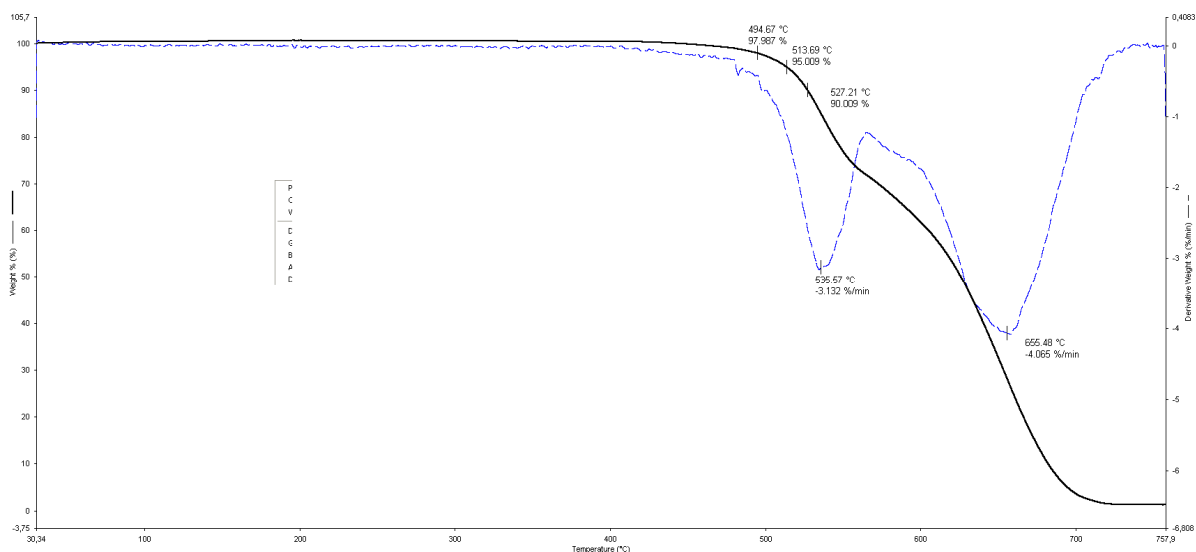


Рисунок 17 – Термогравиметрический анализ АСПЭЭСК. Мольное содержание ДОДФ, ДОБ, ДХДФС и ДФБФ по 50 моль %

Данные ДСК и дифрактограмм (рис 18, 19) показывают наличие областей кристалличности в ароматических сополиэфирсульфонкетонах, подтвержденное присутствием пиков плавления.

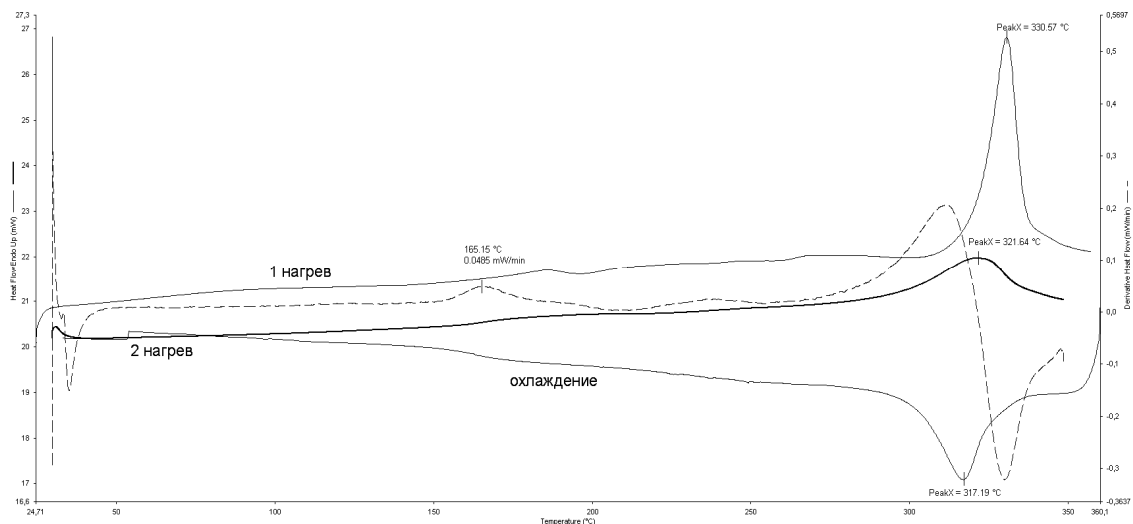


Рисунок 18 – Данные ДСК АСПЭЭСК. Мольное содержание ДОДФ, ДОБ, ДХДФС и ДФБФ по 50 моль %

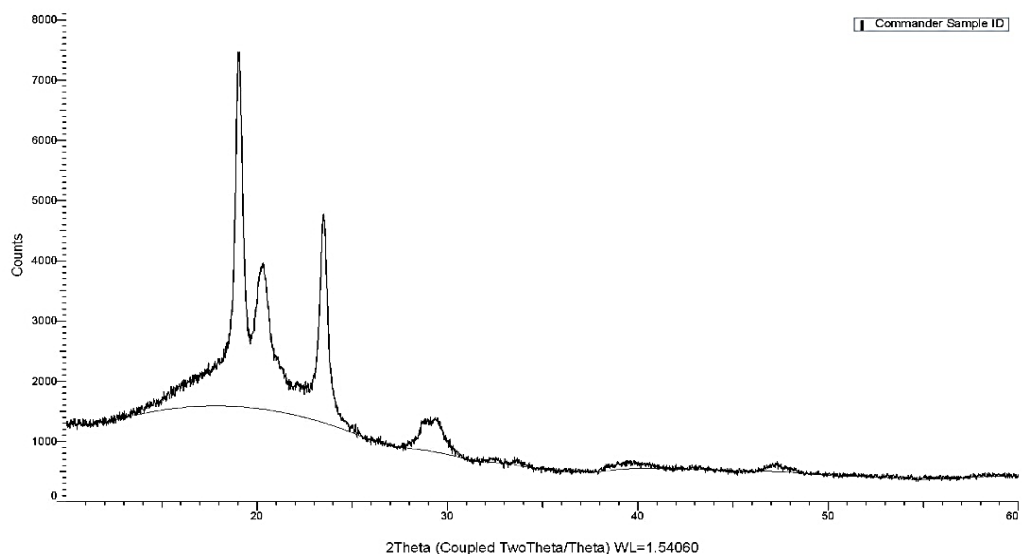


Рисунок 19 – Дифрактограмма АСПЭСК. Мольное содержание ДОДФ, ДОБ, ДХДФС и ДФБФ по 50 моль %

Подтверждающим фактором присутствия аморфной и кристаллической фазы в синтезированных полимерах, являются пики на дифрактограмме.

Зависимости приведенных вязкостей (кривая 1) и температур стеклования (кривая 2) АСПЭЭСК от мольной доли дифенола и дифторкетона демонстрирует рисунок 20. Ход кривых на рисунке свидетельствует, что при увеличении мольного количества нуклеофила (дифенола) и понижении электрофила (дифторкетона) значение приведенной вязкости повышается, а температура стеклования сополиэфира снижается. Понижение температуры стеклования, вероятно, связано с ростом сегментальной подвижности АСПЭЭСК при повышении мольного содержания указанных компонентов.

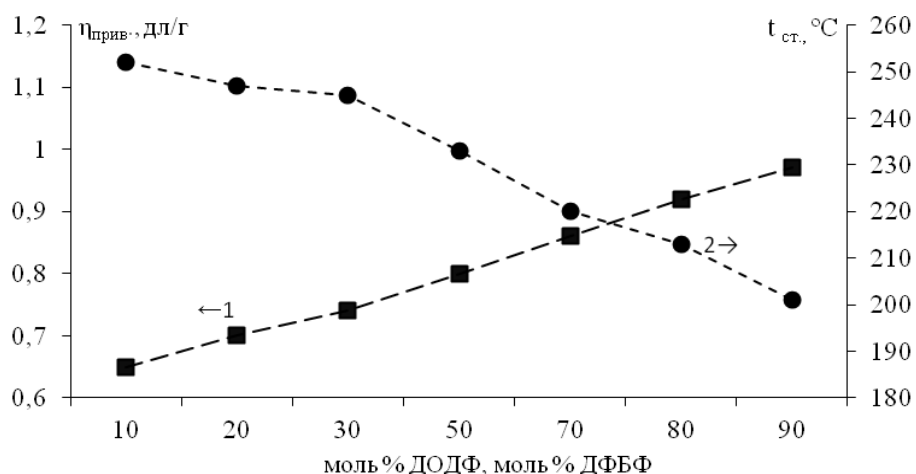


Рисунок 20 – Концентрационные зависимости вязкости (1) и температуры стеклования (2) ароматического сополиэфирэфирсульфоната от количества 4,4'-диоксидифенила и 4,4'-дифтордифенилкетона

Увеличение количества 4,4'-диоксидифенила и 4,4'-дифтордифенилкетона в ароматических сополиэфирэфирсульфонатах, приводит к росту их термоокислительной стойкости, при одновременном понижении прочности на разрыв.

Из данных молекулярно-массового распределения, полученных методом турбидиметрического титрования (рис. 21) можно заметить, что разработанный метод синтеза АСПЭК и АСПЭСК позволяет получать более однородные продукты.

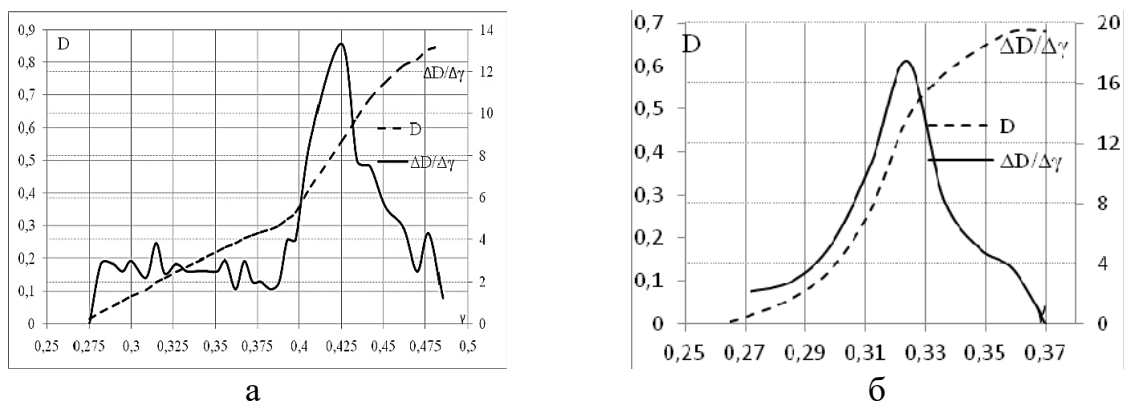


Рисунок 21 – Интегральная и дифференциальная кривые турбидиметрического титрования АСПЭЭСК, (ДОДФ:ДХДФС:ДФБФ = 1:0,7:0,3). А – одновременная, Б – постадийная загрузка электрофилов

Строение сополиэфиров доказано методом ИК-спектроскопии (рис. 22). На инфракрасных спектрах полиэфирэфиркетонов и сополиэфирэфиркетонов проявляются характерные полосы, соответствующие колебаниям функциональных групп: простых эфирных (cm^{-1}), кетонных, изопропильных, арильных. По данным ИК-спектроскопии валентных колебаний гидроксильных групп не обнаружено.

На наличие остатков 4,4'-диоксифталофенона в сополимерах указывает присутствие карбонильной группы 1768 cm^{-1} . На спектрограммах синтезированных АСПЭСК имеются полосы колебания сульфонильных групп в области 1325 и 1290 cm^{-1} , а также полосы при 1164 и 1149 cm^{-1} .

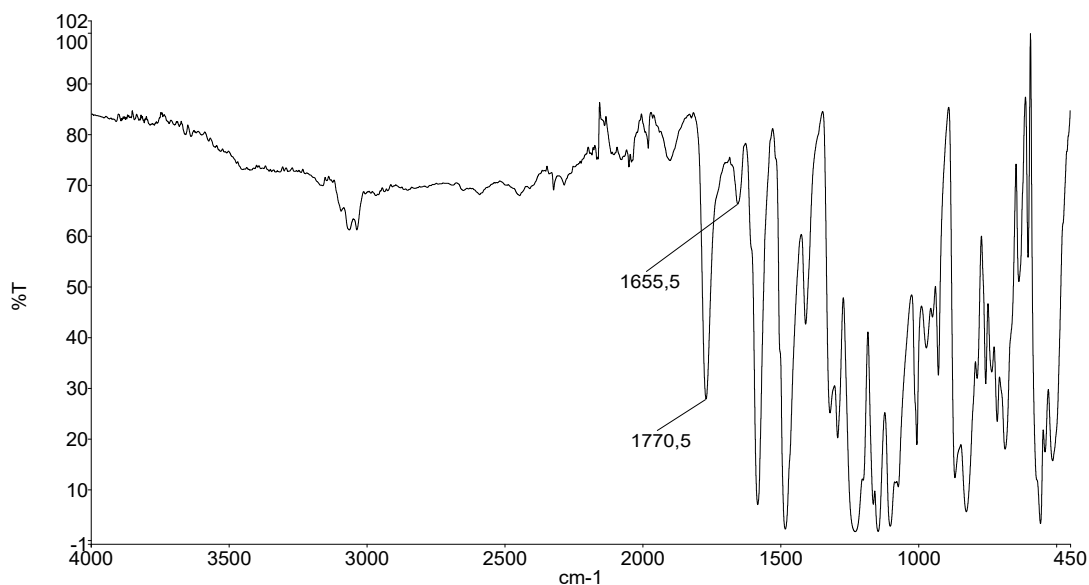


Рисунок 22 – ИК-спектр АСПЭЭСК на основе 4,4'-диоксидифенила, 4,4'-диоксифталофенона, 4,4'-дихлордифенилсульфона и 4,4'-дифторбензофенона

Важное значение для переработки полимеров имеют не только термические показатели, но и гранулометрический состав. Возможность получения полиэфиров в виде порошка позволяет расширить их области применения и возможные способы переработки. Порошковые полимеры можно транспортировать по трубам, так же, как и жидкости. Их можно использовать для получения покрытий без использования растворителей, что повышает экологичность и безотходность использования полученных полиэфиров. Согласно

результатам оптической микроскопии и ситового анализа, частицы полученных образцов полимеров имеют размеры 40-65 мкм (рис. 23). Известно, что промышленные полимерные порошки имеют диаметр частиц порядка 0,1-100 мкм (Петрова Г.Н., Ларионов С.А., Сорокин С.Е., Сапего Ю.А. Современные способы переработки термопластов // Научно-технический журнал «Труды ВИАМ», 2017, № 11 (59), с. 56-72). Т.е. полученные порошки полимеров по гранулометрическому составу соответствуют промышленно используемым образцам.

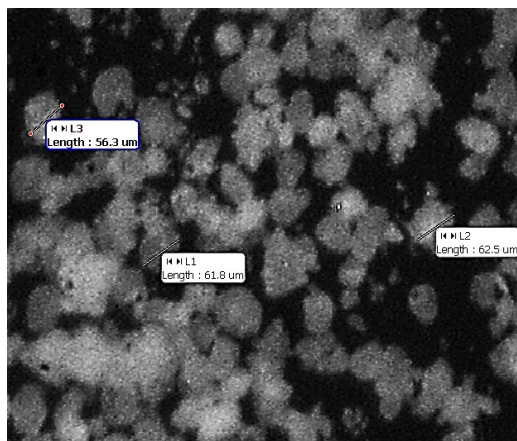


Рисунок 23 – Оптическая микрофотография АСПЭЭСК. Мольное соотношение ДОФП: ДОБ/ДХДФС:ДФБФ = 0,9:0,1/0,9:0,1 (увеличение $\times 1000$)

Как видно из результатов оптического исследования, полученные частицы порошков имеют практически правильные сферические формы. Таким образом, полученные порошковые полимеры могут использоваться как для переработки методом 3D-печати, так и методом напыления для получения покрытий.

В таблице 3 приводятся некоторые характеристики синтезированных АСПЭЭСК (I) и (III).

Таблица 3 – Некоторые характеристики синтезированных АСПЭЭСК (I) и (III)

| Мольное соотношение мономеров | ТГА, температуры потерь массы в воздухе, °С | | | Тст., °С | Пприв, дл/г | σ _p МПа | Ā с над-резом, кДж/м ² |
|---|---|-----|------|----------|-------------|--------------------|-----------------------------------|
| | 2 % | 5 % | 10 % | | | | |
| АСПЭЭСК (III) Мольное соотношение ДОФФ: ДОДФ/ ДХДФС:ДФБФ Постадийная загрузка | | | | | | | |
| 0,1:0,9/0,1:0,9 | 541 | 549 | 567 | 201 | 0,97 | 83,2 | 17,0 |
| 0,2:0,8/0,2:0,8 | 532 | 539 | 553 | 213 | 0,92 | 84,5 | 23,0 |
| 0,3:0,7/0,3:0,7 | 525 | 531 | 544 | 222 | 0,86 | 86,1 | 28,0 |
| 0,5:0,5/0,5:0,5 | 519 | 525 | 534 | 233 | 0,80 | 89,3 | 32,0 |
| 0,7:0,3/0,7:0,3 | 512 | 519 | 522 | 245 | 0,74 | 93,8 | 37,0 |
| 0,9:0,1/0,9:0,1 | 505 | 513 | 518 | 252 | 0,65 | 98,0 | 40,0 |
| Одновременная загрузка 0,1:0,9/0,1:0,9 | 474 | 487 | 496 | 183 | 0,51 | 81,1 | 12,0 |
| АСПЭЭСК (I) Мольное соотношение ДОДФ: ДХДФС: ДФБФ Постадийная загрузка | | | | | | | |
| 1,0:0,1:0,9 | 498 | 524 | 536 | 182 | 0,75 | 87,2 | 13,0 |
| 1,0:0,2:0,8 | 502 | 531 | 544 | 191 | 0,81 | 89,5 | 14,0 |
| 1,0:0,3:0,7 | 510 | 535 | 552 | 202 | 0,85 | 92,3 | 21,0 |
| 1,0:0,5:0,5 | 518 | 539 | 557 | 216 | 0,87 | 94,3 | 25,0 |
| 1,0:0,7:0,3 | 522 | 543 | 560 | 228 | 0,91 | 97,6 | 31,0 |
| 1,0:0,9:0,1 | 525 | 548 | 564 | 238 | 0,98 | 98,8 | 34,0 |
| Одновременная загрузка 1,0:0,1:0,9 | 470 | 510 | 524 | 160 | 0,62 | 84,5 | 11,0 |

Как видно из приведенных данных, при постадийной 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.

Таким образом, в результате проведенных в ходе выполнения диссертационной работы исследований, показана возможность получения ароматических поли- и сополиэфирэфирсульфонкетонов с регулируемыми значениями молекулярной массы, температурных и механических характеристик. Синтезированные в работе сополиэфирэфиркетоны представляют интерес для получения изделий специального назначения методами аддитивных технологий. Показано, что процессы сополиконденсации можно осуществлять загрузкой реактивов как поэтапно, так и одноэтапно. Для получения полимеров с повышенными молекулярными массами реакции надо проводить с поэтапной загрузкой реагентов в зависимости от их химической активности. Большинство полимеров перерабатывают методом экструзии и для них желательно иметь полиэфирсы с приведенными вязкостями (0,65-0,8 дл/г), и, следовательно, реакции их получения можно проводить одноэтапной загрузкой реагентов.

Обобщение приводимых в представленной работе результатов, позволяет сделать вывод о перспективности разработанных методов синтеза ароматических полиэфиркетонов и сополиариленэфиркетонов. Особое значение имеют возможность сочетания в АСПЭЭК растворимости и кристалличности, существенное упрощение и удешевление процессов синтеза, выделения и очистки конечных продуктов. В зависимости от поставленных конкретных задач, процессы поли- и сополиконденсации можно проводить как одностадийным, так и двухстадийным способом.

Таким образом, по разработанным способам синтеза получены полимеры с высокими значениями температурных и механических характеристик, что позволяет рекомендовать синтезированные полиэфирэфиркетоны и сополиэфирэфиркетоны для формирования изделий специального назначения методами 3D-технологий.

3.3. Порошкообразные ароматические полиэфирэфиркетоны, сополиэфирэфиркетоны и сополиэфирэфирсульфонкетоны

В диссертационной работе проведены исследования по синтезу и выделению удобных для переработки АПЭЭК и АСПЭЭК, находящихся в порошкообразном состоянии. Получены поли- и сополиэфирэфиркетоны, которые имея в своей структуре, наряду с аморфной, также и кристаллическую фазу, способны растворяться в некоторых доступных промышленных растворителях.

При этом, высокие значения теплофизических и механических характеристик дают основание рекомендовать полученные полиэфирэфиркетоны и сополиэфирэфиркетоны для формирования изделий специального назначения методами 3D-технологий [6, 180, 196-201].

Специфика работы современных 3D-принтеров, при выращивании изделий, подвергающихся экстремальным эксплуатационным нагрузкам (воздействия температурных, механических, и других внешних факторов), требует применения полиэфирэфиркетонов, находящихся в порошкообразном состоянии с определенными размерами частиц. С другой стороны, этот полимер должен обладать кристаллическостью и при определенной температуре плавиться.

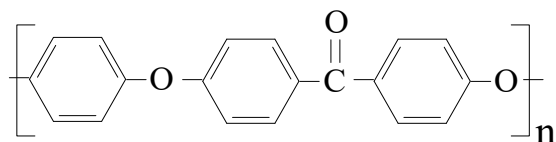
Однако, наличие кристаллическости в полимерных материалах создает определенные технологические трудности при их получении, выделении и очистке, так как они теряют растворимость в большинстве органических растворителей. Большинство известных технологий получения полиэфирэфиркетонов не позволяет сочетать кристаллическость, растворимость полимеров и выделение их в виде, удобном для переработки.

В работах [202-212] описаны ароматические полиэфиркетоны на основе дифенилолпропана, фенолфталеина, а также других дифенолов.

Общими недостатками описанных способов получения полиэфиров [202-212] можно считать многостадийность и сложность процессов синтеза полиэфиркетонов. Также примем к сведению тот факт, что полимеры выде-

ляются в виде хлопьев, волокон или частиц неопределенной формы с крупными размерами (от 200 мкм до 1-2 мм), что исключает возможность их использования в технологиях 3D-печати.

В настоящее время, наиболее полно, для создания суперконструкционных изделий, работающих при воздействии мощных теплофизических и механических параметров, предъявляемым эксплуатационным характеристикам, отвечает полиэфирэфиркетон, синтезируемый из 4,4'-диоксибензола и 4,4'-дифтордифенилкетона Victrex PEEK [200]:

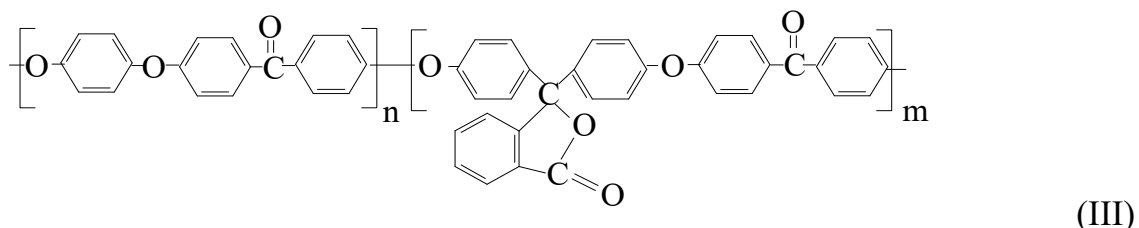
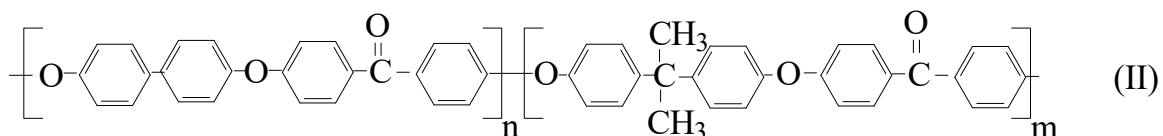
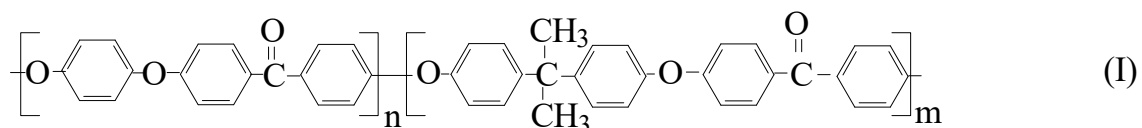


Обладая хорошими теплофизическими и механическими свойствами (температура плавления – 334 °С, температура стеклования – 140 °С), этот полимер, ввиду плохой растворимости, трудно очистить от растворителя (дифенилсульфона) и примесей ионного характера методом осаждения в осадитель из раствора.

В работах [15,16] описаны способы получения ароматических полиэфиров и способы получения мелкозернистого порошка полиариленэфиркетона приведенной выше форм. Полиэфирэфиркетоны, согласно описаниям, после получения в горячем растворе выливают на холодный поддон, затем измельчают до частиц с размерами около 200 мкм, отмывают от образующихся в ходе реакции солей и дифенилсульфона горячей дистиллированной водой и ацетоном. Как видно, процесс сложный, после выгрузки продукта реакционный сосуд трудно очистить от имеющего ограниченную растворимость в доступных растворителях полиэфиркетона. В соответствии с патентом [16] полиэфиркетон получают при самопроизвольном застывании раствора полиэфиркетона в высококипящем органическом растворителе – дифенилсульфоне. Частицы полиэфиркетона имеющие удельную поверхность $\approx 50 \text{ м}^2/\text{г}$, и средним диаметром зерен $\approx 500 \text{ мкм}$, измельчают криогенной

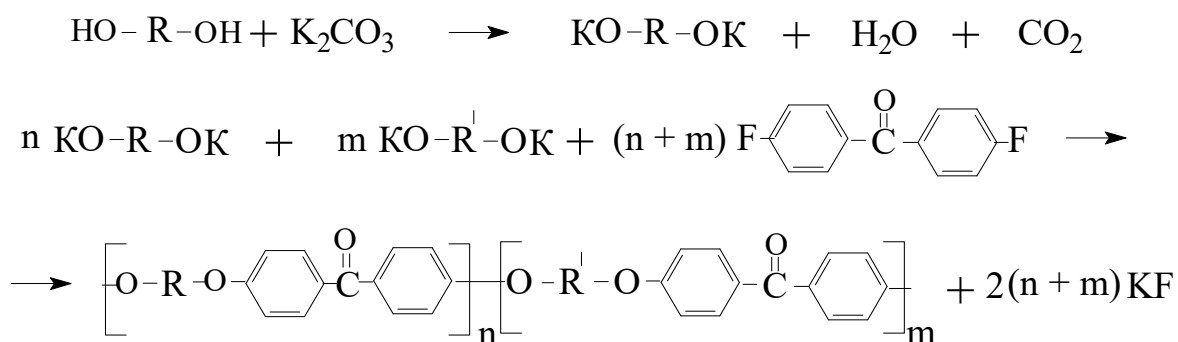
штифтовой мельницей. Предлагаемый способ сложен в аппаратурном оформлении, имеет место широкий разброс размеров частиц полиэфира.

В данной работе исследована возможность синтеза и выделения в порошкообразном виде ароматических полиэфирэфиркетонов и сополиэфирэфиркетонов из диолов различного химического строения и изучен ряд важных эксплуатационных свойств. В качестве электрофильного реагента использован 4,4'-дифторбензофенон (ДФБФ). Строение АСПЭЭК иллюстрируют структуры:



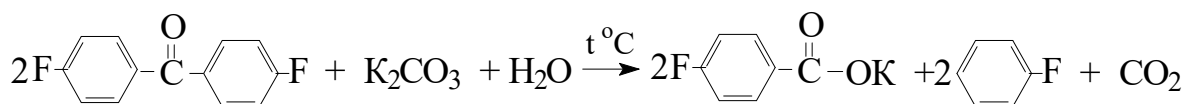
где I – сополиэфирэфиркетон на основе 1,4-диоксибензола и 4,4'-диоксидифенилпропана (ДОФП); II – сополиэфирэфиркетон на основе 4,4'-диоксидифенила и 4,4'-диоксидифенилпропана, III – сополиэфирэфиркетон на основе гидрохинона, фенолфталеина и 4,4'-дифторбензофенона.

Примечательно, что ряд синтезированных ПЭЭК и СПЭЭК различных составов проявляют «компромиссные» свойства: имеют определенную кристалличность, сохраняя при этом растворимость в ряде растворителей различной химической природы, а процесс протекает в относительно мягких условиях. Схемы реакций получения АПЭЭК и АСПЭЭК можно представить следующими уравнениями:



Процессы получения АПЭЭК и АСПЭЭК проведены в органических растворителях различной химической природы: диметилсульфоне, дифенилсульфоне, диметилсульфоксиде, N,N-диметилацетамиде, N-метилпирролидоне или их смесях. Синтезы сополиэфирэфиркетонов проводили двумя методами: одностадийной и двухстадийной загрузкой реагентов в реакционную емкость. При поэтапном способе получения АСПЭЭК в реакции поликонденсации диолов с активированным дигалогенидареном, сначала вводили менее активный диол, а после этого – более активный. При использовании амидных растворителей в качестве реакционной среды в конце синтеза реакционная смесь разбавлялась отогнанным в ходе получения полимера растворителем. Последнее способствует упрощению стадии выделения полимера, экономии органического растворителя, удешевлению стоимости продукта, экологичности процесса, лучшей очистке от примесей ионного характера. Растворитель можно регенерировать отгонкой воды. Частицы полученного СПЭЭК представляют собой сыпучий порошок. По данным оптической микроскопии и ситового анализа, размеры частиц равны 35-60 мкм.

В работе [210] показано, что концевые фенолятные группы, могут вступать в различные побочные реакции, вызывать обрыв цепи и тем самым, привести к большому разбросу молекулярной массы и неоднородности ароматических полиариленэфиркетонов. На наш взгляд, изменению стехиометрии соотношения мономеров, может также способствовать следующая побочная реакция:



Это обстоятельство вызывает необходимость экспериментального определения наиболее оптимального количественного соотношения мономеров при синтезе АПЭЭК и АСПЭЭК в каждом конкретном случае. На рисунке 24 приведены полученные зависимости приведенной вязкости АСПЭЭК II от избыточного количества ДФБФ в разных растворителях и их смесях.

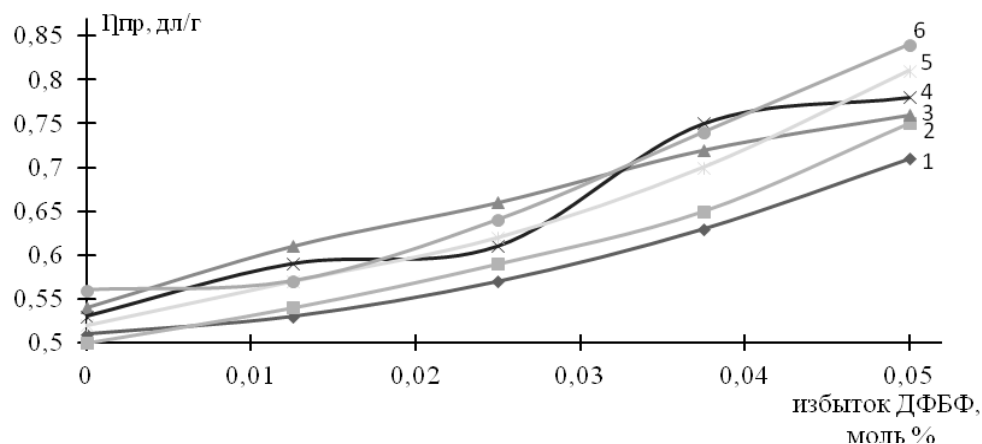


Рисунок 24 – Зависимости приведенной вязкости АСПЭЭК (II) от избыточного количества ДФБФ в разных растворителях и их смесях: 1 - диметилсульфоксиде; 2 – смеси диметилсульфоксида и N,N-диметилацетамида; 3 – в N,N-диметилацетамиде; 4 – дифенилсульфоне; 5 – смеси диметилсульфона и в N,N-диметилацетамида; 6 - смеси дифенилсульфона и в N,N-диметилацетамида

В работе не ставилась цель синтеза гипервысокомолекулярных поли- и сополиэфиров, так как их трудно перерабатывать методами экструдирования.

Учитывая этот факт, основное внимание было сконцентрировано на получении ПЭЭК и СПЭЭК с приведенными вязкостями 0,5÷0,8 дл/г, легко перерабатываемых на серийном оборудовании для проведения экструдирования, и, в то же время, обладающих оптимальными механическими и теплофизическими характеристиками. Из представленных на рисунке 24 зависимостей приведенной вязкости СПЭЭК (II) от избыточного количества ДФБФ видно, что при избытке электрофила, над суммарными количествами

нуклеофилов $\approx 0,01-0,05$ моль, получают полимеры, которые можно переработать методом экструдирования. Учитывая экономические соображения, вопросы выделения и очистки конечных продуктов, процесс синтеза АСПЭЭК (II) целесообразно проводить в N,N-диметилацетамиде (рис. 24, кривая 3).

На рисунке 25 показана зависимость приведенной вязкости СПЭЭК (II) от мольного соотношения диолов – ДОФП и ДОБ.

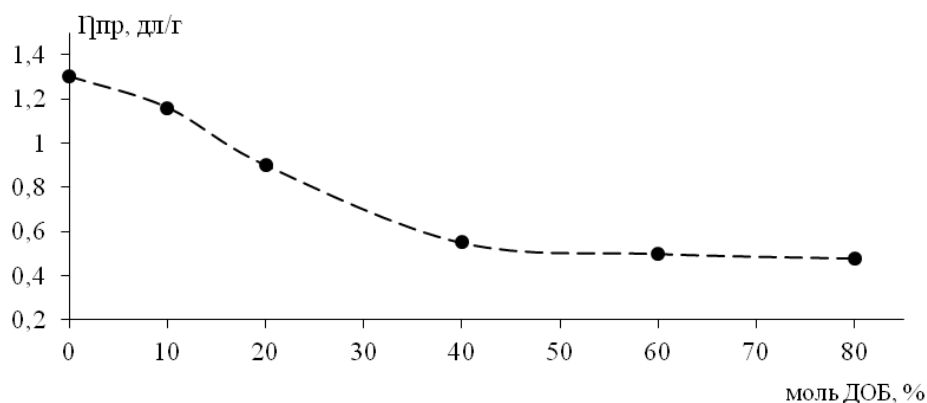


Рисунок 25 – Зависимость приведенной вязкости АСПЭЭК (II) от мольного содержания 1,4-диоксибензола

Как следует из рис. 25, с увеличением содержания 1,4-диоксибензола, наблюдается уменьшение приведенной вязкости сополиэфирэфиркетонов. Интересно отметить, что физико-химические характеристики (показатели кислотности диолов (ΔpK) и суммарные σ -константы Гаммета) этой пары диолов, в реакциях нуклеофильного замещения, примерно одинаковы [211]. Следовательно, существенного падения приведенной вязкости, с изменением количественного соотношения компонентов, на первый взгляд, не должно происходить.

Обнаруженное понижение вязкости, с увеличением содержания ДОБ, можно объяснить процессами окисления, переходом 4,4'-диоксибензола в хиноидную форму [212-216], которые нарушают стехиометрическое соотношение участников реакции сополиконденсации по схеме:

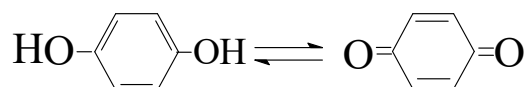


Рисунок 26 демонстрирует температурно-временные зависимости приведенной вязкости АСПЭЭК (II) в реакции сополиконденсации 1,4-диоксибензола и 4,4'-диоксидифенилпропана в N,N-диметилацетамиде.

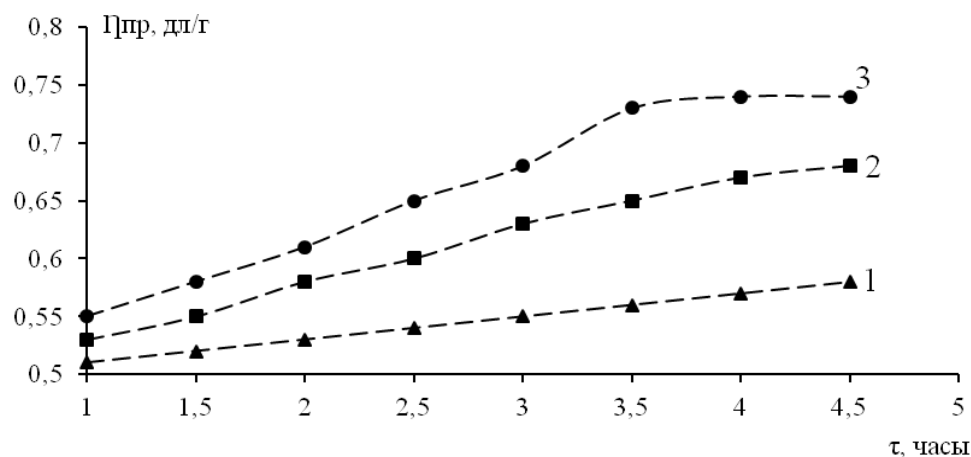


Рисунок 26 – Зависимости приведенной вязкости АСПЭЭК (II) от температуры и времени сополиконденсации 1,4-диоксибензола и 4,4'-диоксидифенилпропана. 1 – 140 °C; 2 – 155 °C; 3 – 164 °C

Видно, что 2,5÷3,5 часов сополиконденсации мономеров в кипящем растворителе достаточно для получения АСПЭЭК с оптимальными значениями приведенной вязкости, соответственно, молекулярной массы.

При содержании 4,4'-диоксидифенилпропана в количестве 12-35 моль %, полученные сополиэфирэфиркетоны, сохраняют растворимость в некоторых растворителях, имеют также и области кристалличности. Это подтверждается появлением пиков (296,65; 301,9 °C) на кривых ДСК (рис. 27). Для сравнения, приведены данные ДСК полиэфирэфиркетона на основе только 4,4'-диоксибензола (рис. 28).

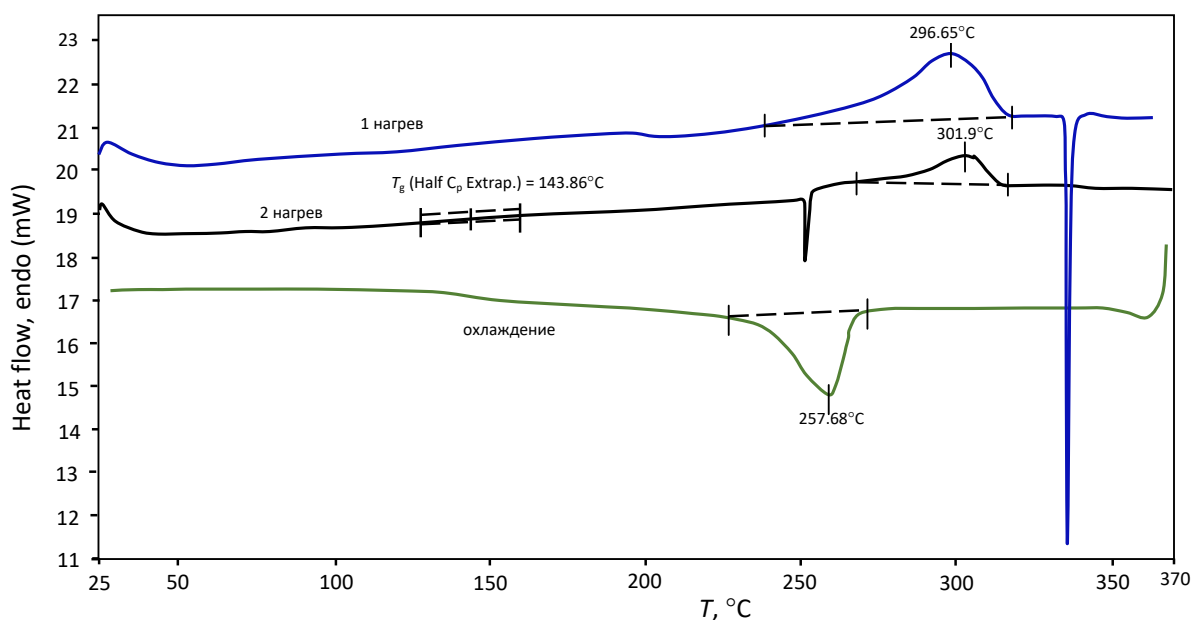


Рисунок 27 – Данные ДСК АСПЭЭК (25 моль % ДОФП, 75 моль % ДОБ)

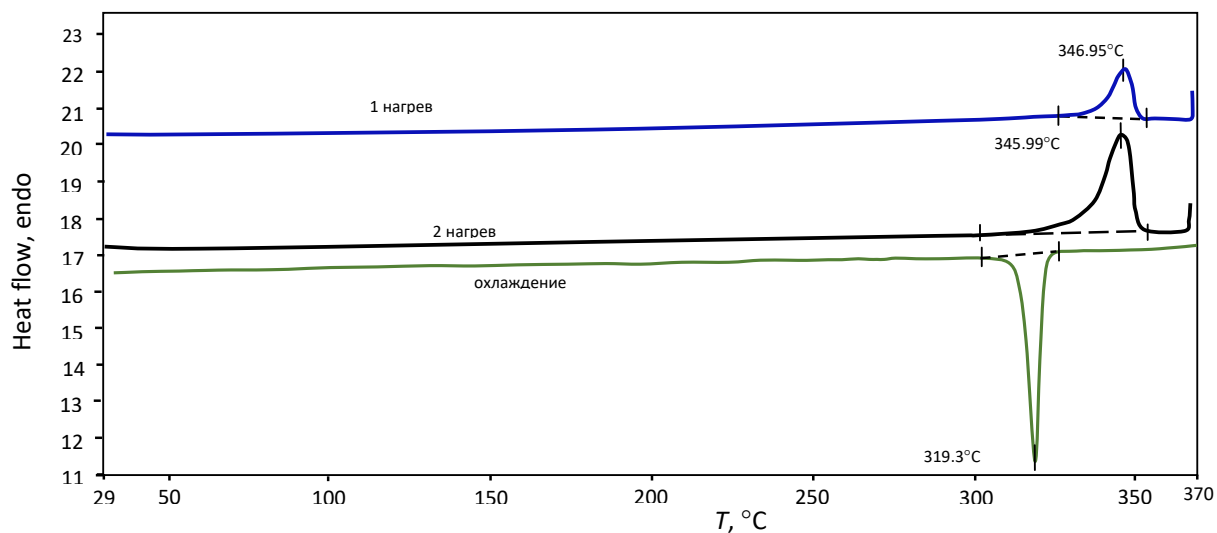


Рисунок 28 – Данные ДСК «чистого» АПЭЭК на основе ДОБ

Сравнение рисунков 27 и 28 показывает, что АСПЭЭК выгодно отличается от АПЭЭК более низкой температурой плавления (301,9 против 346,95 °С), что важно при процессах переработки. К тому же, теплостойкость АСПЭЭК выше, чем у АПЭЭК – температуры стеклования составляют соответственно 144 °С и 135,4 °С.

Наличие в сополиэфирэфиркетонах кристаллических и аморфных фаз подтверждают также и данные рентгенофазового анализа (рис. 29).

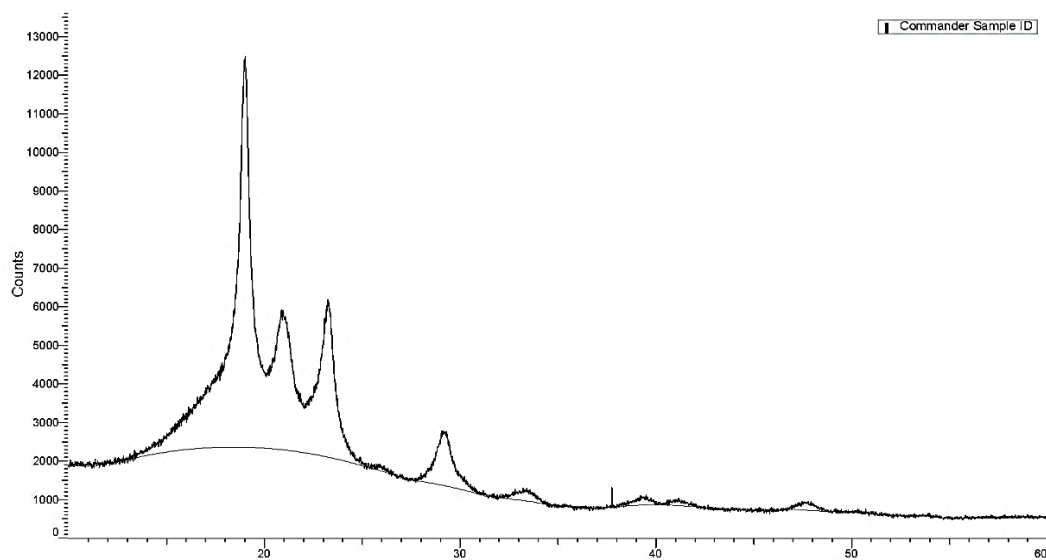


Рисунок 29 – Дифрактограмма образца АСПЭЭК (II) состава: 75 мол. % ДОБ,
25 мол. % ДОФП

На дифрактограмме присутствуют как пики дальнего порядка (кристаллической фазы), так и пики аморфной фазы. Следовательно, в образце содержатся приблизительно равные количества аморфной и кристаллической фазы.

Следующие рисунки (30-32) демонстрируют зависимости температур плавления (рис. 30), стеклования (рис. 31) и потери массы при термической обработке (рис. 32) АСПЭЭК II в зависимости от содержания диолов.

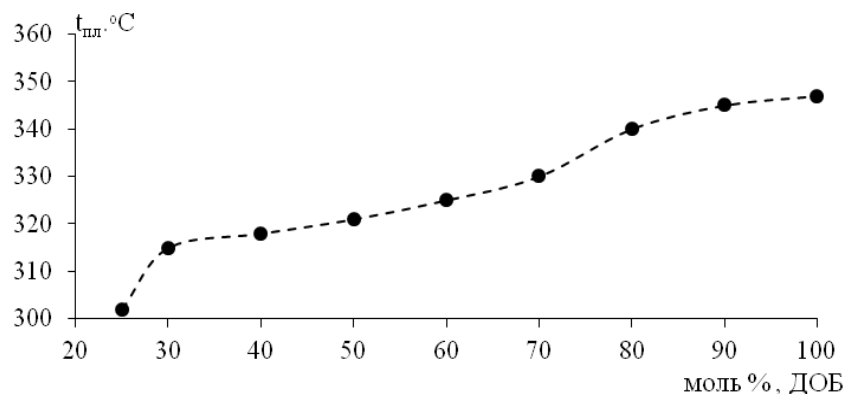


Рисунок 30 – Зависимость температур плавления АСПЭЭК II от мольного соотношения диолов

С ростом содержания 1,4-диоксибензола в сополиариленкетонах имеет место повышение температуры плавления (рис. 31) и уменьшение температуры стеклования (рис. 32).

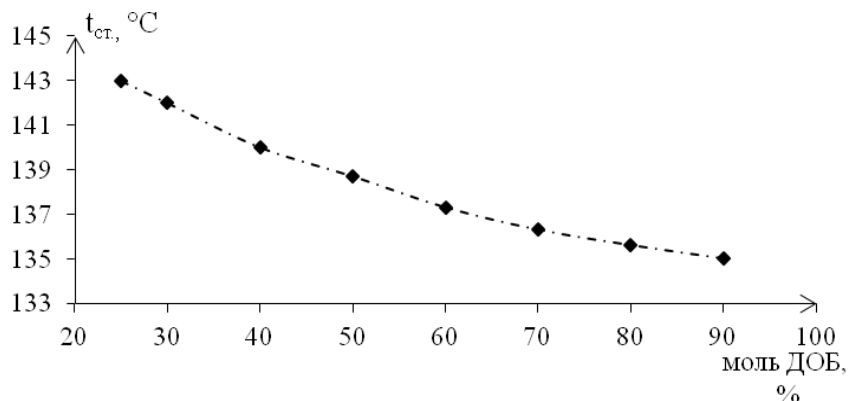


Рисунок 31 – Зависимость температур стеклования АСПЭЭК II от мольного соотношения диолов

Обратная картина имеет место для термостойкости (рис. 32), температуры 2, 5, 10 % потерь массы возрастают с увеличением содержания 1,4-иоксибензола.

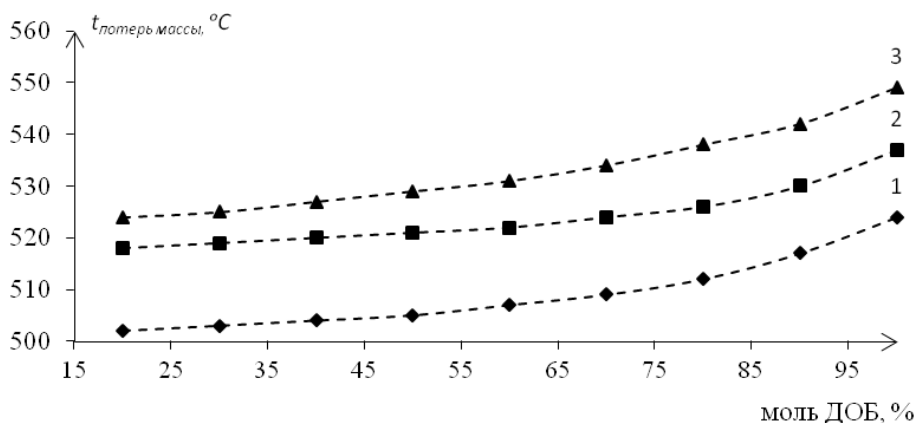


Рисунок 32 – Зависимости температур потери массы (ТГА) сополиэфирэфиркетона (II) от содержания 1,4-диоксибензола: 1 – 2 %; 2 – 5 %; 3 – 10 %

По данным оптической микроскопии и ситового анализа, размеры частиц (рис. 33) равны 30-60 мкм.

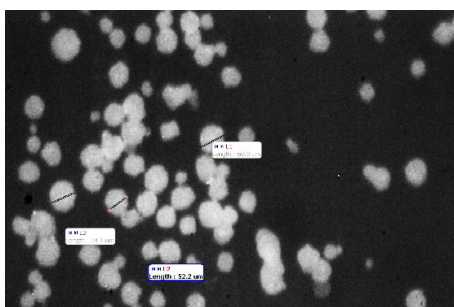


Рисунок 33 – Оптическая микрофотография АСПЭЭК (II) (увеличение $\times 1000$)

Некоторые характеристики ароматических АПЭЭК и АСПЭЭК (II, VI) даны в таблице 4.

Таблица 4 – Некоторые характеристики синтезированных АПЭЭК и АСПЭЭК

| АПЭЭК, АСПЭЭК | ТГА, температуры потерь массы в воздухе, °С | | | Т _{ст.} , °С | Т _{пл.} , °С | П _{прив.} , дл/г | \bar{A} с над-резом, кДж/м ² |
|------------------|---|-----|------|-----------------------|-----------------------|---------------------------|---|
| | 2 % | 5 % | 10 % | | | | |
| (II) | 480 | 490 | 505 | 168 | 320 | 0,68 | 30,0 |
| (III) | 508 | 521 | 538 | 163 | 325 | 0,47 | 10,0 |

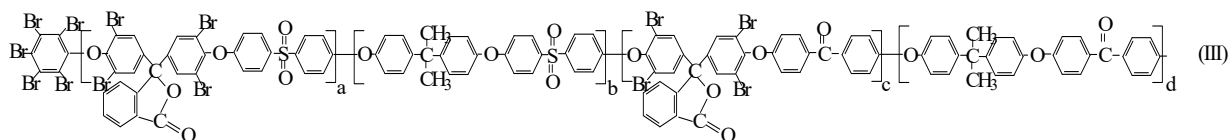
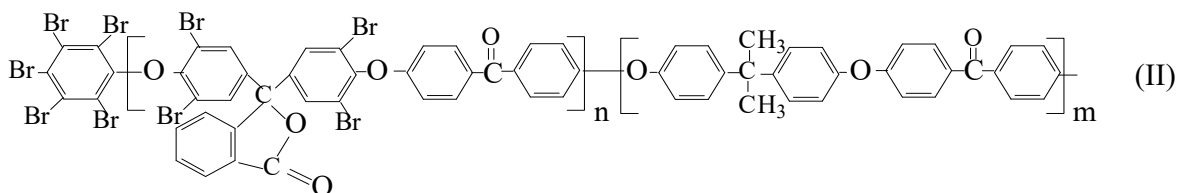
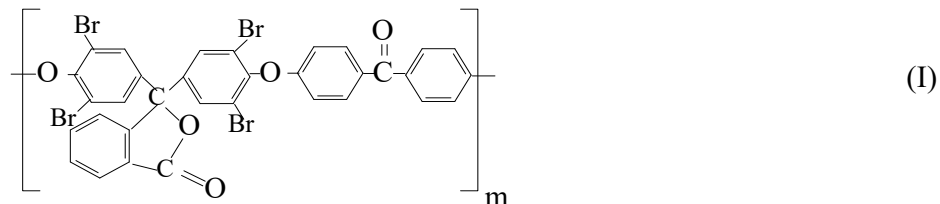
Комплекс термических и механических свойств, которыми обладают синтезированные полиэфиркетоны и сополиэфиркетоны, возможность выделять полимер в виде порошка позволяют рекомендовать их для получения изделий методами 3D технологий.

3.4. Синтез и свойства ароматических полиэфиркетонов, сополиэфиркетонов и сополиэфирсульфонкетонов с повышенной огнестойкостью

Более широкому производству из ароматических полиэфиркетонов изделий и их применению в экстремальных условиях препятствуют горючесть и высокая стоимость.

В связи с этим, целью последующих исследований было получение новых АПЭЭК и АСПЭЭК с улучшенными характеристиками по огне-, термо-,

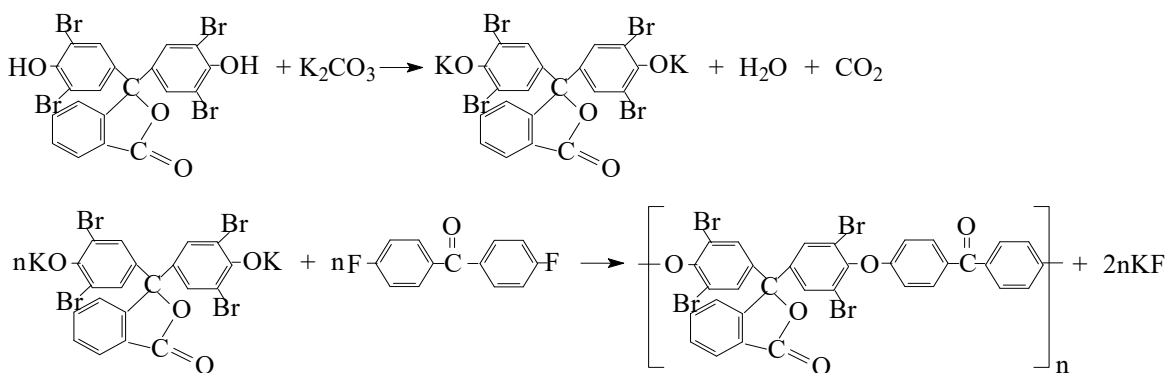
теплостойкости и механических свойств. Известно, что введение в структуру полимера атомов галогена приводит к повышению огнестойкости. В связи с этим разработаны методики синтеза и получены полимеры следующего строения:



где (I) – АПЭЭК на основе 4,4'-диокси-3,3',5,5'-тетрабромфталофенона (ТБДОФФ) и 4,4'-дифторбензофенона (ДФБФ); (II) – АСПЭЭК из гексабромбензола, (ГББ), ТБДОФФ, ДОФП и ДФБФ, (III) – АСПЭЭСК из ГББ, ТБДОФФ, ДОФП, ДХДФС и ДФБФ.

Реакции получения новых галогенсодержащих ароматических полиэфиркетонов и ароматических сополиэфиркетонов проведены по методикам, описанным выше, используя в качестве растворителя N,N-диметилацетамид (ДМАА). В конце процесса синтеза содержимое реакционной ёмкости разбавляется отогнанным ДМАА и осаждается в воду.

Нуклеофильный реагент активируется его переводом в калиевую соль и вводится в реакцию с электрофильными веществами, в данном случае с 4,4'-дифторбензофеноном и 4,4'-дихлордифенилсульфоном. В случае АПЭЭК схемы реакций следующие:



Ранее получены полиэфирэфиркетоны на основе 4,4'-диоксидифенилпропана, 4,4'-диоксифталофенона и других ароматических диоксисоединений и описаны способы их получения [217].

Недостатками данных полиэфирэфиркетонов являются большая продолжительность синтеза (до 36 часов), низкие показатели термостойкости, теплостойкости, химической стойкости и высокой горючести.

Получены полиэфирэфиркетоны на основе 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил) этилена [218].

Недостатками данных полиэфиркетонов являются низкие значения термических и деформационно-прочностных свойств, стойкости к агрессивным средам, использование при синтезе в качестве растворителя токсичного хлорбензола, длительность процесса получения полиэфиров.

В связи с эти актуальной является проблема получения АПЭЭК, АС-ПЭЭК, и АСПЭЭСК с высокими значениями термо-, тепло-, огне-, химической стойкости и физико-механических свойств. Для решения задачи нами были исследованы реакции получения новых полиэфиров.

Выявлены оптимальные температурно-временные и концентрационные режимы получения новых АПЭЭК АСПЭЭК и АСПЭЭСК (I-III). Оказалось, что для получения ароматических полиэфирэфиркетонов, сополиэфирэфиркетонов и сополиэфирэфирсульфонкетонов, оптимальным количеством карбоната калия является его избыток в 25 мольных % по отношению к расчетному (рис. 34, 35).

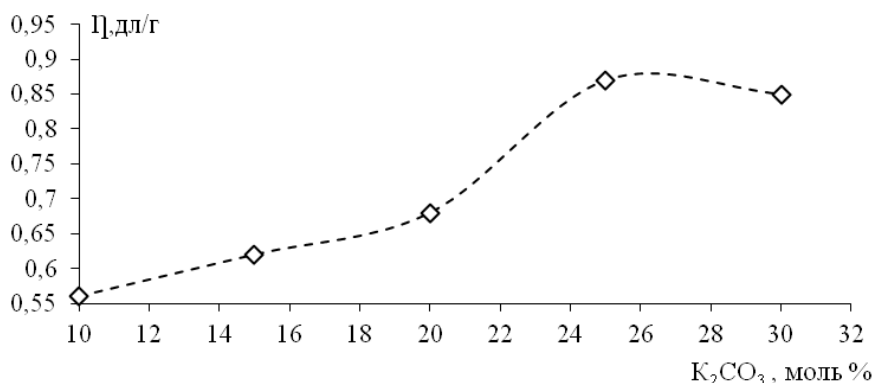


Рисунок 34 – Зависимость приведенной вязкости АПЭЭК (I) от количества карбоната калия

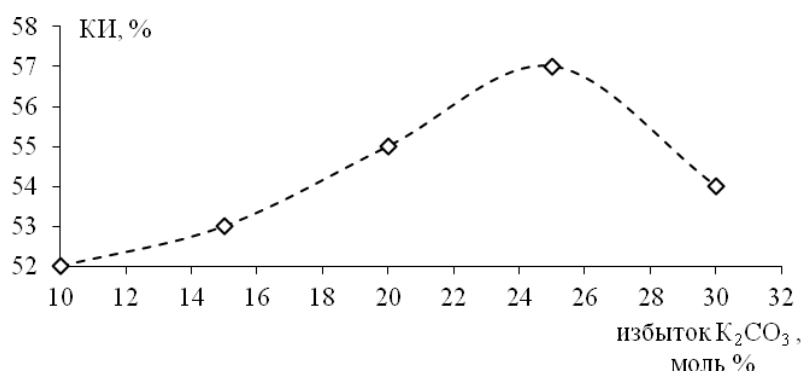


Рисунок 35 – Зависимость кислородного индекса АПЭЭК (I) от количества карбоната калия

Большое влияние на огнестойкость полимеров оказывает их строение. При наличии в структуре полимера связей $>C=O$, $-OH$, $\equiv P=O$, $O=S=O$, $-C\equiv N$, $>P\equiv N$, энергия распада которых велика, горючесть полимеров снижается. Введение в полимеры ароматических колец, для которых значение энергий связей $C_{ar}-N$ и $-C=C-$ соответственно равны 423 и 487 кДж/моль, приводит к уменьшению горючести материалов и повышению предела огнестойкости. Например, кислородный индекс полифениленоксида равен 28 %, в то время как этот показатель для полиэтиленоксида равен 15 %.

Как правило, с увеличением содержания галогенида огнестойкость полимеров возрастает, а термостабильность понижается [87, 88]. Это объясняется тем, что галогенсодержащие соединения разлагаются при горении с вы-

делением галоидводорода и водорода, который окисляется до радикала, HO^\bullet . Галогенидводород может реагировать с радикалом HO^\bullet по схеме:



в результате чего замедляется процесс горения. При этом происходит регенерация галогенидрадикалов. Результаты исследований [219] показали существование связи физическо-химической структуры полимеров с их горючестью. Фосфорсодержащие трехмерные полиэферы с упорядоченной структурой проявляют большую стойкость к огню, чем их аморфные аналоги [80].

В таблице 5 даны некоторые характеристики ароматического полиэфиркетона (I)

Таблица 5 – Некоторые характеристики синтезированного АПЭЭК (I)

| Мольное соотношение ТБДОФФ:ДФБФ :K ₂ CO ₃ | ТГА, температуры потерь массы в воздухе, °C | | T _{ст.} , °C | П _{прив.} , дл/г | σ _p МПа | КИ, % | Водо – погло – щение, %, 24 часа. |
|---|--|------|-----------------------|------------------------------|-----------------------|----------|---|
| | 2 % | 10 % | | | | | |
| 1,0:1,0:1,1 | 436 | 539 | 233 | 0,56 | 118,2 | 52 | 0,06 |
| 1,0:1,0:1,20 | 445 | 545 | 235 | 0,68 | 120,5 | 55 | 0,05 |
| 1,0:1,0:1,25 | 469 | 552 | 238 | 0,87 | 125,3 | 57 | 0,04 |
| 1,0:1,0:1,30 | 468 | 550 | 234 | 0,85 | 123,7 | 55 | 0,05 |

На рисунках 36, 37 представлены зависимости приведенной вязкости и термостойкости, оцененной по 10 %-й потере массы АСПЭЭК (II), от количества ДОФП.

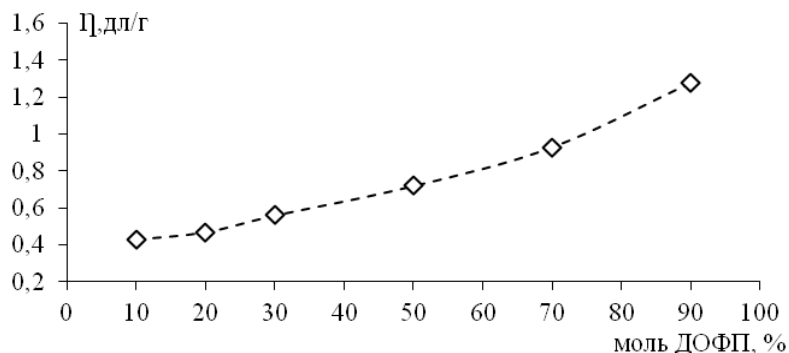


Рисунок 36 – Зависимость приведенной вязкости АСПЭЭК (II) от количества 4,4'-диоксифенилпропана

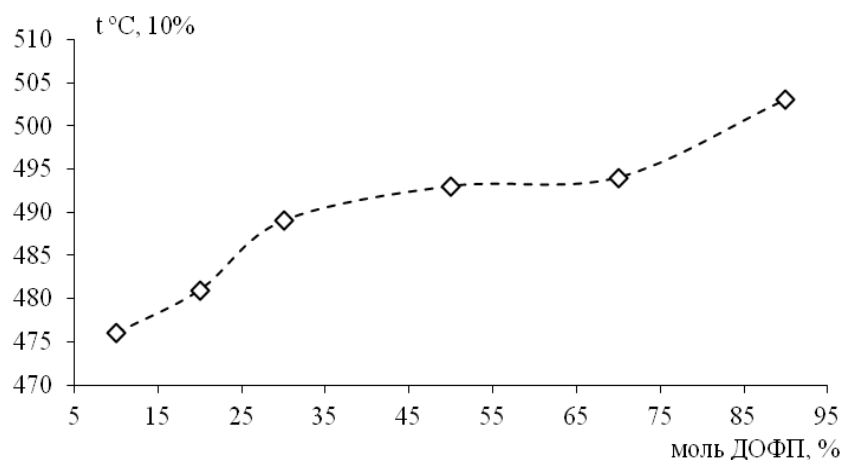


Рисунок 37 – Зависимость температуры 10 %-х потерь массы АСПЭЭК (II) от количества 4,4'-диоксидифенилпропана

Как видно из этих графиков, повышение содержания ДОФП, способствует повышению молекулярной массы и термостойкости приводимых АСПЭЭК. В таблице 6 приводятся некоторые полученные результаты по свойствам ароматических сополиэфирэфиркетонов (II).

Таблица 6 – Некоторые характеристики синтезированного АСПЭЭК (II)

| Мольное соотношение | ТГА, температура потерь массы в воздухе, °C | | T _{ст.} , °C | 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 |

Как видно из данных таблицы 6, полученные бромсодержащие ароматические сополиэфирэфиркетоны обладают повышенными значениями при-

водимых характеристик. Примечательно, что добавление гексабромбензола, во всех случаях, повышает термо-, теплостойкость, огнестойкость и механические свойства сополиэфирэфиркетонов.

В работе синтезированы новые бромсодержащие сополиариленэфирэфирсульфонкетоны повышенной огнестойкости (II) и (III). Каждый из приводимых АСПЭЭСК получен из двух нуклеофильных и двух электрофильных реагентов. В конце процесса синтеза, с целью блокировки концевых феноксидных групп, реакционная смесь обрабатывалась гексабромбензолом. Последний также повышал огнестойкость сополимеров. Установлены температурно-временные и концентрационные режимы синтеза указанных полимеров разного молекулярного строения.

Как видно из рисунков 38 и 39, с увеличением содержания ДОТБФФ повышается кислородный индекс, но, к сожалению, снижается разрывная прочность образцов полимеров.

В таблице 7 даны некоторые свойства синтезированного ароматического сополиэфирэфирсульфонкетона.

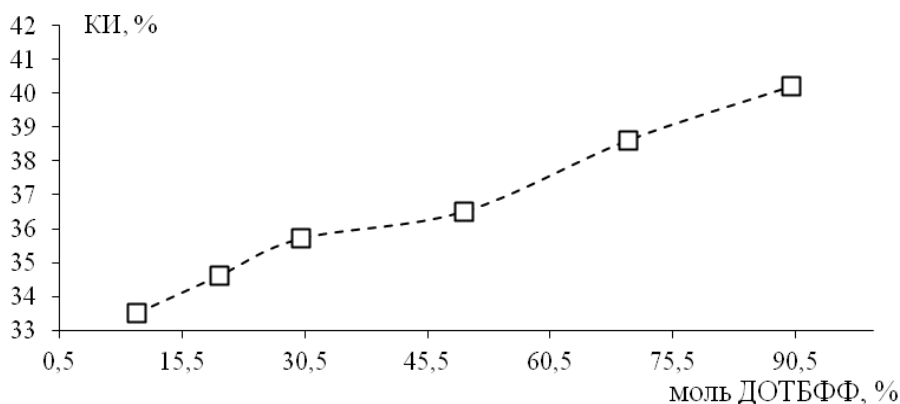


Рисунок 38 – Зависимость кислородного индекса АСПЭЭСК (III) от количества ДОТБФФ

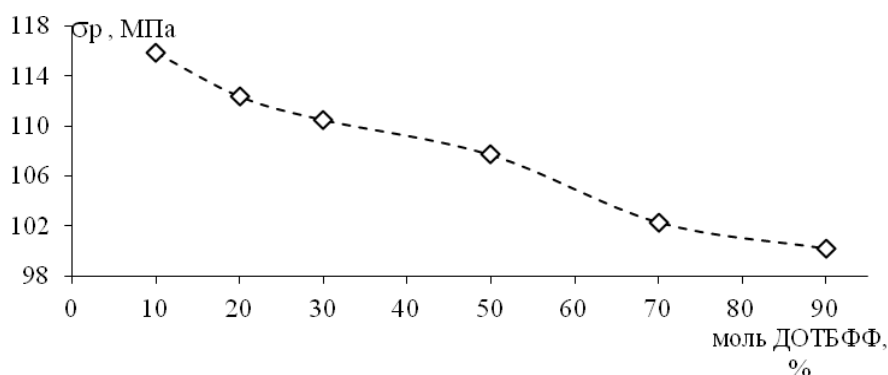


Рисунок 39 – Зависимость прочности на разрыв АСПЭЭСК (III) от количества ДОТБФФ

Таблица 7 – Некоторые характеристики синтезированного АСПЭЭСК

| Мольное соотношение | ТГА, температуры потерь массы в воздухе, °С | | Т _{стекл} , °С | КИ, % | П _{прив} , дл/Г | σ _р МПа |
|--|---|------|-------------------------|-------|--------------------------|--------------------|
| | 2 % | 10 % | | | | |
| 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. Сущность способа получения новых полимеров и сополимеров заключается в том, что реакцию поликонденсации диолов с активированными галогенами электрофильными аренами проводят непрерывным процессом, проведением высокотемпературной поликонденсации без стадий выделения, очистки и сушки

олигомерных соединений. Также в реакционную смесь вводится гексабромбензол, выступающий в качестве блокиратора концевых феноксидных групп, и компонента, повышающего термические характеристики и огнестойкость сополиарленэфиркетонов. В конце процесса синтеза, реакционная смесь разбавляется отогнанным в ходе получения АПЭЭК, АСПЭЭК, АСПЭЭСК диметилацетамидом, что приводит к экономии растворителя, упрощению стадии выделения полимера, удешевлению стоимости и лучшей очистке конечного продукта от ионных примесей.

3.5. Капсулирование ароматических полиэфирэфиркетонов и сополиэфирэфиркетонов

В представленной работе проведены исследования по выяснению возможности получения методом микрокапсулирования порошкообразных полиэфирэфиркетонов и сополиэфирэфиркетонов сферической формы, рекомендуемых для применения в 3D-печати. 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 (78,73-624,92 кг/м³).

В настоящий момент разработано большое разнообразие материалов для 3D-технологий [220], среди которых достойное место занимают и полимерные соединения. Специфические особенности аддитивного производства требуют, чтобы полимеры находились в порошкообразном состоянии со строго определенными формами и размерами частиц. Кроме этого, к изделиям специального назначения предъявляются повышенные требования по уровню важных эксплуатационных характеристик.

В связи с этим, создание новых полимерных субстратов и композиционных материалов на их основе, пригодных для использования в экстремальных условиях эксплуатации для аддитивных технологий, остается актуальной проблемой. Кроме повышенных значений физико-механических и теплофи-

зических показателей, способности к переработке как можно более экономичными и простыми методами, такие материалы должны обладать определенным диапазоном молекулярно-массовых характеристик, формами и размерами частиц.

Микрокапсулирование – это процесс заключения в какую-нибудь оболочку микроскопических частиц жидких, газообразных или твердых субстанций. Самое большое применение микрокапсулирование имеет в медицине при создании медикаментов пролонгированного действия, а также в пищевой промышленности. Процессы микрокапсулирования высокомолекулярных соединений в литературе освещены недостаточно подробно, при этом скудные сведения имеют общий, описательный вид без конкретной привязки к конкретным соединениям и методам их получения [221].

Размеры капсулированных частиц могут варьироваться в широких пределах - от 1 мкм до 6500 мкм (6,5 мм). Микрокапсулы, успешно применяемые в медицине, как правило, имеют размеры частиц 100-500 мкм. Разработанные к настоящему времени технологии позволяют получать частицы, покрытые другими веществами с размерами менее 1 микрона. Такие маленькие частицы с оболочками, чаще всего, носят название нанокапсул, а технологию их производства, называют нанокапсулированием.

Известные способы проведения микрокапсулирования подразделяются на три группы: химические, физические и физико-химические [222-232].

Общим для физико-химических методов осуществления микрокапсулирования является использование метода коацервации.

В основе процесса коацервации полимерных соединений лежит образование двухфазной системы, сопровождающееся их расслоением. В этом случае, одна фаза представляет собой раствор полимерных молекул в растворителе, другая фаза является раствором высокомолекулярного природного соединения. При проведении процесса раствор, содержащий большее количество полимера, выделяется в виде маленьких капсул коацервата. Дальнейшее удаление растворителя приводит к осаждению капсул коацерватов. За-

тем, оболочки капсул одним из способов (испарение растворителя, охлаждение, образование трехмерных структур и т.д.), переводят в более твердое состояние. Это увеличивает механическую прочность формируемых микрокапсул.

Авторы работ [233-237] получают ароматические полиэфиркетоны на основе дифенилолпропана, фенолфталеина и ряда других дифенолов. Синтезированные полиэфиркетоны имеют форму хлопьев, волокон или частиц неопределенной формы с большими размерами (от 200 мкм до 1-2 мм). Это делает их непригодными к использованию в 3D-печати, усложняет известные процессы переработки.

В патенте [238] описывается способ получения мелкозернистого порошка полиариленэфиркетона. Частицы полиариленэфиркетона с удельной поверхностью $50 \text{ м}^2/\text{г}$ и средним диаметром зерен 500 мкм размалывают с применением работающей криогенно штифтовой мельницы. Предлагаемый способ получения мелкозернистого порошка полиэфира имеет низкую воспроизводимость результатов, широкий разброс размеров частиц.

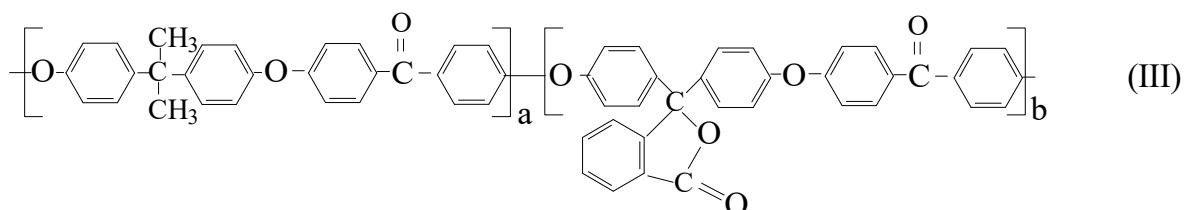
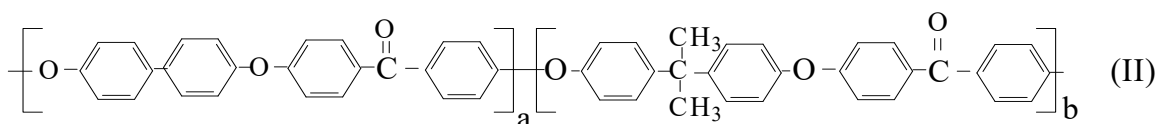
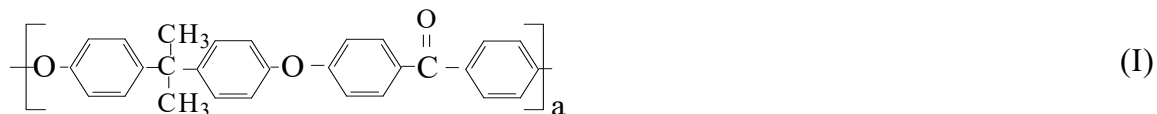
В патенте [206] описываются полиэфиркетоны и способ их получения. По описанию патента, получают частицы полиэфиркетона размерами от 18 до 50 мкм, но не приводятся данные об их формах.

Анализ литературных источников показал, что сведения по микрокапсулированию полимерных соединений весьма ограничены. Есть малочисленные сообщения по получению мелких частиц полимеров неопределенной формы. Доступные источники информации являются, в основном, патентами.

Разработка упрощенного и экономически выгодного (за счет меньшего числа используемых компонентов) способа получения капсулированных ароматических полиэфирэфир- и сополиэфирэфиркетонов сферической формы должна решить проблему переработки полученных полимеров методом 3D печати и является в данной работе актуальной задачей.

Известны исследования по получению новых капсулированных ароматических полиэфирэфир- и сополиэфирэфиркетонов сферической формы из

ранее синтезированных полимеров [202,203, 206]. Полиэфирэфиркетоны (ПЭЭК) и сополиэфирэфиркетоны (СПЭЭК), синтезированные на основе дифенолов – дифенилолпропана, 4,4'-диоксидифенила, фенолфталеина и 4,4'-дифторбензофенона, имеют следующее строение:



где I – АПЭЭК на основе 4,4'-диоксидифенилпропана и 4,4'-дифторбензофенона; II – АСПЭЭК на основе 4,4'-диоксидифенилпропана, 4,4'-диоксидифенила и 4,4'-дифторбензофенона; III – АСПЭЭК на основе 4,4'-диоксидифенилпропана, 4,4'-диоксифталофенона и 4,4'-дифторбензофенона.

Для представленных образцов полиэфиров были проведены исследования по возможности их микрокапсулирования. В качестве оболочек капсул использовались природные полимеры: желатин и яблочный пектин. Предполагается, что применение природных полимеров будет способствовать их биоразлагаемости, что позволит решить проблему утилизации этих материалов.

Исследованы температурно-временные и концентрационные зависимости размеров частиц микрокапсулированных образцов полиэфирэфиркетонов и сополиэфирэфиркетонов в трех средах: в желатине, смеси желатина с яблочным пектином и яблочном пектине.

Измельченный в лабораторной мельнице порошок ароматического полиэфирэфиркетона I имеет средний размер частиц 30-40 мкм, несферической формы (рис. 40 а). При микрокапсулировании в среде яблочного пектина, на-

блюдается существенное повышение размеров частиц, однако форма и поверхность непригодны для печати (рис. 40 б).

Дальнейшие исследования позволили подобрать концентрацию полиэфирэфиркетона, обработка раствора которого позволило получить порошок достаточно хорошего качества: размеры частиц в среднем 50-60 мкм, имеют сферическую форму и гладкую поверхность. Имеющиеся крупные частицы в порошке (рис. 40 в), представляют собой агломераты частиц тех же размеров и форм, для разрушения которых нужно лишь более тщательное измельчение полимерных частиц или интенсификация процесса перемешивания в ходе микрокапсулирования.

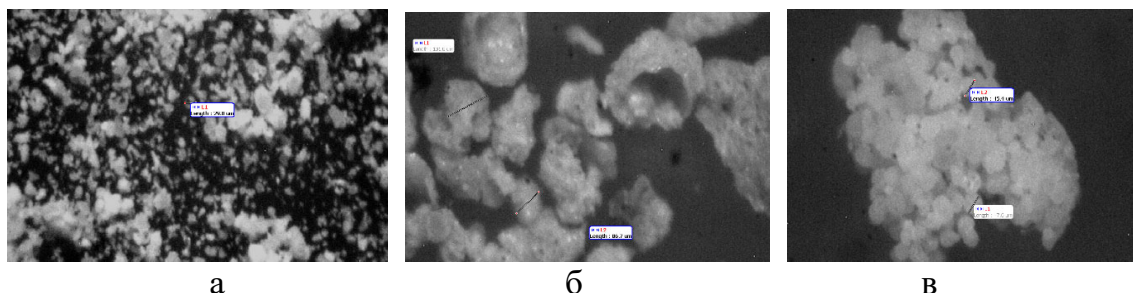


Рисунок 40 – Оптические микрофотографии АПЭЭК-І. а – исходный, б – обработанный в яблочном пектине при 30 °С, в – в смеси яблочного пектина и желатина при 45 °С. (увеличение $\times 1000$)

На рисунке 41 демонстрируются некоторые полученные зависимости среднего диаметра частиц капсулированного полиэфирэфиркетона (І) от его массовой доли в хлороформе (растворитель) с разными капсулирующими оболочками.

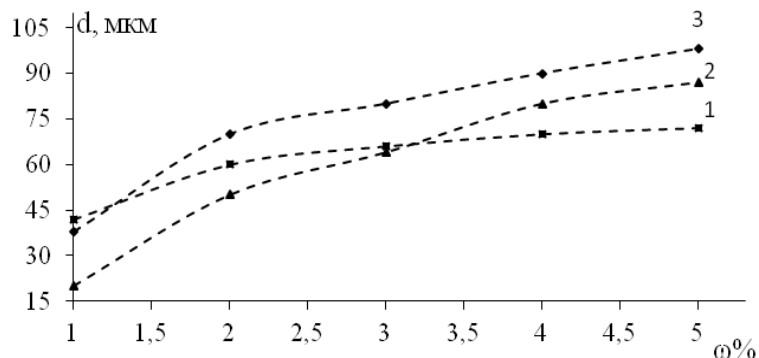


Рисунок 41 – Зависимости диаметра частиц капсулированного АПЭЭК-I от его массовой доли. 1- в желатине; 2 – в яблочном пектине; 3 – в смеси желатина и яблочного пектина

Из хода кривых можно сделать заключение об предпочтительном проведении процесса микрокапсулирования в среде желатина, так как размеры получаемых микрокапсул меньше, чем с остальными капсулирующими биополимерами.

Зависимость выхода микрокапсул от интенсивности перемешивания реакционной системы демонстрирует рисунок 42. Можно заметить, что выход продукта в единицу времени увеличивается с повышением интенсивности перемешивания реакционной среды. При этом важное значение имеет также тип применяемой мешалки – турбинная мешалка эффективнее, чем винтовая. При перемешивании реакционной смеси турбинной мешалкой с одновременным увеличением частоты вращения, увеличивается площадь поверхности соприкосновения двух фаз – хлороформной и желатиновой. Это приводит к увеличению скорости образования микрокапсул и повышению их выхода.

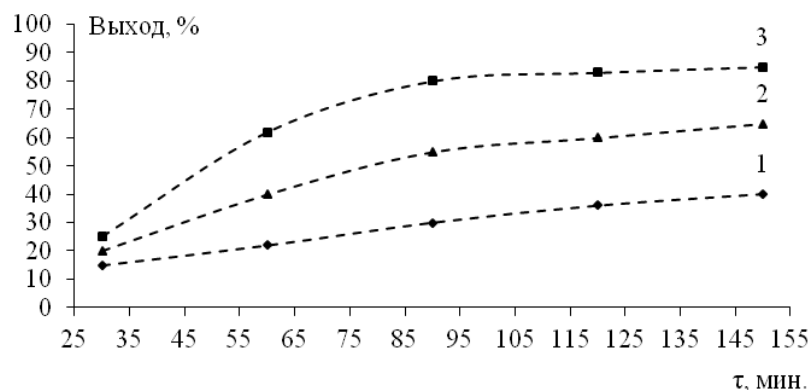


Рисунок 42 – Зависимости выхода частиц АПЭЭК (I) в желатине от времени и интенсивности перемешивания. 1 – 450 об/мин; 2 – 600 об/мин; 3 – 750 об/мин.

Повышение интенсивности перемешивания реакционной системы приводит к уменьшению среднего размера частиц микрокапсул, при одновременном повышении их однородности.

Рисунок 43 показывает изменения форм продукта реакции процесса микрокапсулирования АСПЭЭК (III) в зависимости от времени в среде желатина.

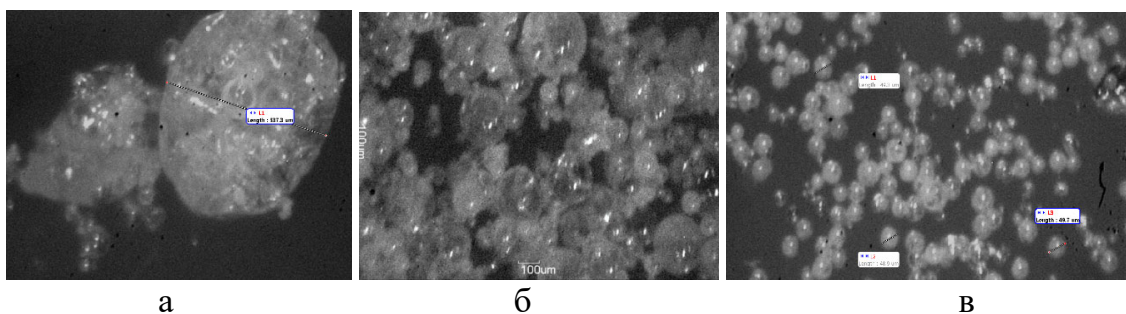


Рисунок 43 – Микроснимки продуктов капсулирования ароматического сополиэфирэфиркетона (III): а – 30 мин., б – 60 мин; в – 90 мин (увеличение $\times 1600$)

На этих рисунках видно, что в начале процесса микрокапсулирования, микрокапли агрегируются в крупные ассоциаты, в которых, концентрация полиэфира высока. С течением времени, при интенсивном перемешивании крупные ассоциаты сначала превращаются в более мелкие ассоциаты (б), которые далее трансформируются в микрокапсулы (в).

На рисунке 44 приведены микроснимки некоторых полученных образцов ароматического сополиэфирэфиркетона (II), в яблочном пектине и желатине:

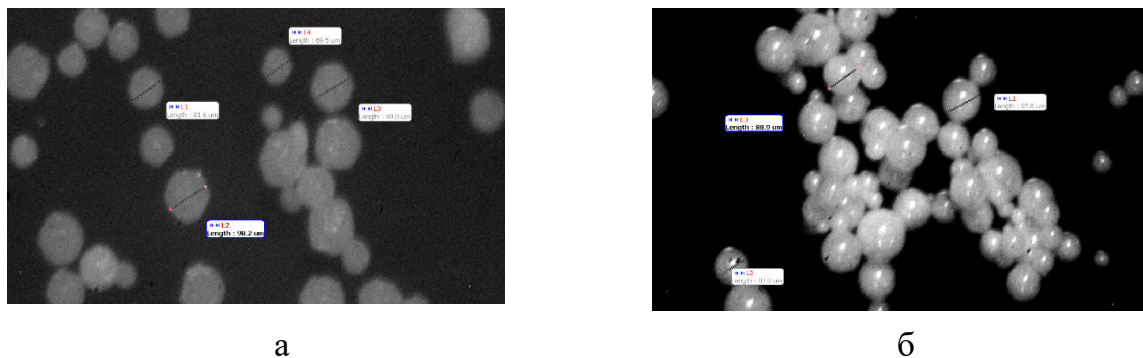
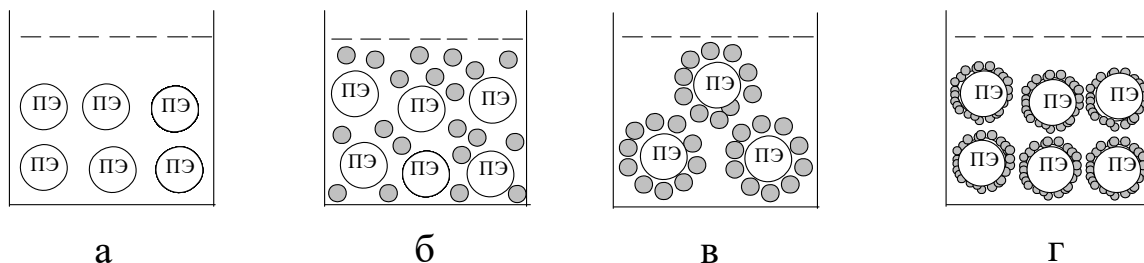


Рисунок 44 – Микроснимки капсулированного ароматического сополиэфирэфиркетона (II), а – в яблочном пектине; б – в желатине (увеличение $\times 1600$)

Микрокапсулирование проходит по классической схеме простой коацервации (рис. 45):



⊙ - микрокапли АПЭЭК или АСПЭЭК, ● - молекулы желатина

Рисунок 45 – Схема формирования микрокапсул АПЭЭК и АСПЭЭК

Сначала формируется дисперсия микрокапель полиэфирэфиркетона, или сополиэфирэфиркетона в растворе желатина (а); далее происходит, собственно, коацервация, т.е. формирование фаз в растворе с высоким и низким содержанием желатина (б); оседание молекул коацервата на поверхности частиц АПЭЭК и АСПЭЭК (в) с образованием «пленки»; уплотнение пленки желатина на поверхности частиц ПЭЭК и СПЭЭК и образование микрокапсул (г).

С постепенным повышением температуры концентрация хлороформа понижается, при этом, микрокапли сливаются, молекулы желатина прочнее обволакивают частицы АПЭЭК и АСПЭЭК, пленка становится прочнее и устойчивее. Таким образом, образуются сферические микрокапсулы.

Исходя из химического строения желатина, полиэфирэфиркетона и сополиэфирэфиркетона, локализацию молекул желатина на поверхности частиц полиэфира можно объяснить образованием межмолекулярных водородных связей (рис. 46) вида:

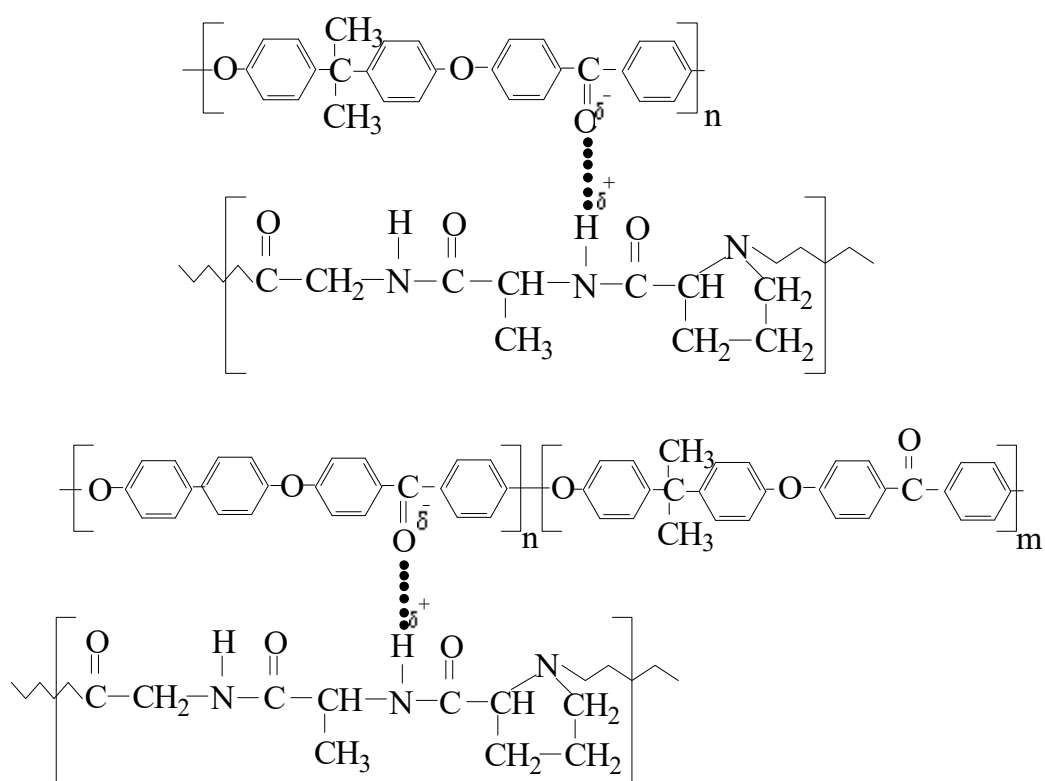


Рисунок 46 – Возможные межмолекулярные взаимодействия в системе желатин-полиэфир



Рисунок 47 – Снимки некапсулированного (а) и капсулированного (б) образцов ПЭЭК (I) массами по 5 г

Насыпная плотность капсулированных образцов полиэфирэфир- и сополиэфирэфиркетонов превышает этот показатель для некапсулированных в 7-8 раз. Соответственно, объемы капсулированных полимеров меньше объе-

мов некапсулированных (рис. 47). Капсулирование не понижает теплофизические и механические характеристики полиэфиров. Преимуществом перед некапсулированными является также и то, что полученные продукты не слипаются, не электризуются, удобны для переработки традиционными методами и методами 3D-печати.

В таблице 8 приводятся некоторые свойства микрокапсулированного в разных реакционных средах полиэфирэфиркетона (I)

Таблица 8 – Некоторые свойства микрокапсулированного в разных реакционных средах ароматического полиэфирэфиркетона (I)

| Реакционная среда | ТГА, температуры потеря массы на воздухе, °С | | | T _{стекл.} , °С | П _{прив.} , дл/г | Δ с над-резом, кДж/м ² | Насыпная плотность, кг/м ³ |
|-------------------------|--|-----|------|--------------------------|---------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|
| | 2 % | 5 % | 10 % | | | | |
| ПЭЭК + желатин | 470 | 482 | 501 | 155 | 1,86 | 30,0 | 624,92 |
| ПЭЭК + пектин | 462 | 471 | 490 | 153 | 1,80 | 28 | 622,45 |
| ПЭЭК + желатин + пектин | 466 | 475 | 494 | 150 | 1,82 | 25 | 624,33 |
| ПЭЭК | 465 | 478 | 493 | 148 | 1,8 | 28 | 78,73 |

Капсулированные порошки при сохранении высоких физико-механических и теплофизических характеристик ПЭЭК и СПЭЭК выгодно отличаются от них:

- 1 – узким распределением сферических частиц по размерам;
- 2 – низкой слеживаемостью;
- 3 – низким пылеобразованием при переработке;
- 4 – низкой электризуемостью.

Таким образом, из полученных в работе результатов, можно сделать вывод о возможности проведения процесса микрокапсулирования ароматических полиэфирэфир- и сополиэфирэфиркетонатов методом коацервации. Микрокапсулирование АПЭЭК и АСПЭЭК является простым в методиче-

ском плане, экономически оправданным, используемые реагенты легко регенерируются и способны к многократному использованию. Сами капсулированные образцы ароматических полиэфирэфир- и сополиэфирэфиркетонов являются материалами с более высокой (минимум в 7-8 раз) насыпной плотностью, чем у исходных полимеров, неслипающимися, неэлектризующимися, легко перерабатываются методами литья под давлением и экструзии. материалами с более высокой (минимум в 7-8 раз) насыпной плотностью, чем у исходных полимеров. Материалы можно рекомендовать для использования в 3D-печати в качестве основы композиционных материалов специального назначения.

3.6. Полимерные композиционные материалы на основе полиэфирэфиркетонов и сополиэфирэфиркетонов

Из-за обширного комплекса высоких эксплуатационных показателей, придаваемых полимерным композиционным материалам (ПКМ), углеродные волокна (УВ) находят широкое применение [240, 241] во многих отраслях современной техники. Авиационная, космическая, атомная, автомобильная, аддитивная и многие другие отрасли с успехом применяют суперконструкционные инженерные композиты, в качестве наполнителя которых выступают УВ. Такие ПКМ обладают обширным спектром полезных характеристик, таких, например, как термическая стойкость, тепло- и электропроводность, механическая прочность, химическая и радиационная стойкость, устойчивость к кислотным и щелочным средам и многие другие.

Как правило, невысокие эксплуатационные характеристики в ПКМ, в частности, прочностные, обуславливаются низкими межслоевыми взаимодействиями на границах волокно-полимер. В частности, нашедшие наибольшее применение в 3D-печати материалы (PLA, ABS, и др.) имеют невысокие прочностные свойства [242].

Все изложенное говорит о том, что для получения композитов с оптимальными характеристиками необходимо улучшение адгезионного взаимодействия на границах субстрат-связующее [243, 244].

С целью получения ПКМ с высокими эксплуатационными свойствами, как правило, углеродные наполнители подвергают различным видам обработки [245, 246].

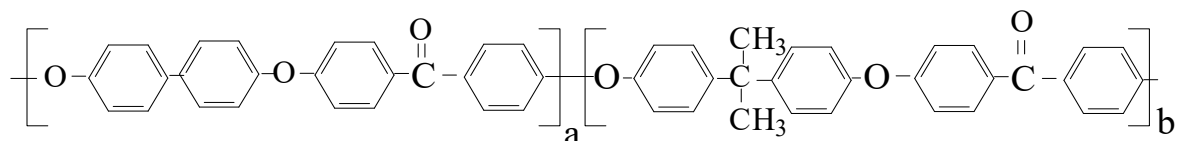
В ранее проведенных работах [247-249] поверхность УВ подвергали различным видам обработки с целью повышения его «сродства» к полимерной матрице.

На практике, чаще всего, проводят комплексную обработку поверхности волокон, включающую активирование поверхности наполнителя активаторами и последующее нанесение различных аппретирующих соединений, в роли которых выступают органические мономеры, олигомеры и полимеры. В получаемых таким образом композиционных материалах аппрет выполняет две функции: защищает волокно от нежелательных воздействий при последующей переработке, играет роль адгезивного вещества, повышающего силы межмолекулярного взаимодействия на границе раздела органический субстрат – углеродное волокно в процессе формирования композитных углеволокнистых материалов.

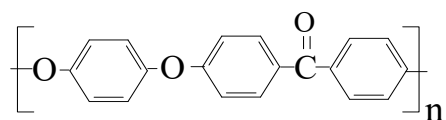
В настоящей работе исследованы процессы аппретирования дискретных углеволокон органическими полимерами – полигидроксиэфиром на основе дифенилолпропана и ароматическим сополиэфирэфиркетонном на основе 4,4'-диоксидифенила, 4,4'-диоксидифенилпропана и 4,4'-дифторбензофенона. Получены полиэфирэфиркетонные композиционные материалы с аппретированными углеродными волокнами.

Использовано углеродное волокно марки RK-306 (IFI Technical Production). Композиционные материалы, армированные углеродными наполнителями, получают предварительной обработкой углеродного волокна аппретирующим компонентом. Ароматический сополиэфирэфиркетон

на основе 4,4'-диоксифенила 4,4'-диоксифенилпропана и 4,4'-дифторбензофенона является соединением строения:



Матричный полиэфирэфиркетон представляет собой промышленный полимер РЕЕК 450, являющийся продуктом поликонденсации 1,4-диоксибензола и 4,4'-дифторбензофенона формулы:



$$n = 140 \div 150$$

с приведенной вязкостью 0,32 дл/г, измеренной для 1 %-го раствора в концентрированной серной кислоте.

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

Композиционные материалы получены путем предварительного смешения полимерной матрицы и аппретированного углеродного волокна с использованием высокоскоростного гомогенизатора Multifunctiondisintegrator VLM-40В. Затем полимерная смесь подвергается экструзии с использованием лабораторного двухшнекового экструдера с тремя зонами нагрева при температурных режимах переработки 200 °С, 315 °С, 355 °С. Механические испытания композитов на одноосное растяжение выполнены на образцах в форме двухсторонней лопатки с размерами согласно ГОСТ 11262-80, на универсальной испытательной машине Gotech Testing Machine СТ-TCS 2000 (Тайвань). Определение предела прочности при изгибе проведено на образцах с размерами 80×10×4 мм по ГОСТ 4648-2014.

В данной работе активация поверхности углеродных волокон проведена на термической обработке. Такой активацией - термическим отжигом углеродных волокон, в работе [250] получены высокопрочные композиты. Перед активацией, поверхность УВ освобождали от слоя замасливателя. Результаты

термогравиметрического анализа и ИК-спектроскопии (рис. 49, 50) [248], показали, что замасливатель является неотвержденной эпоксидной смолой, температура начала деструкции которой составляет 175-225 °С.

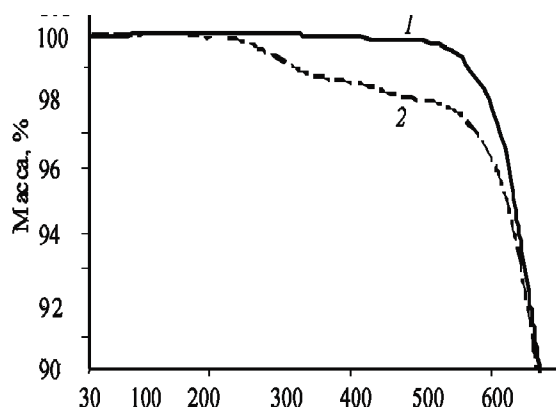


Рисунок 48 – Кривые потери массы: 1 – УВ без замасливателя; 2 – УВ с замасливателем

На ИК-спектре (рис. 49) имеется полоса поглощения при 916-920 см^{-1} , характеризующие деформационные колебания оксиранового кольца.

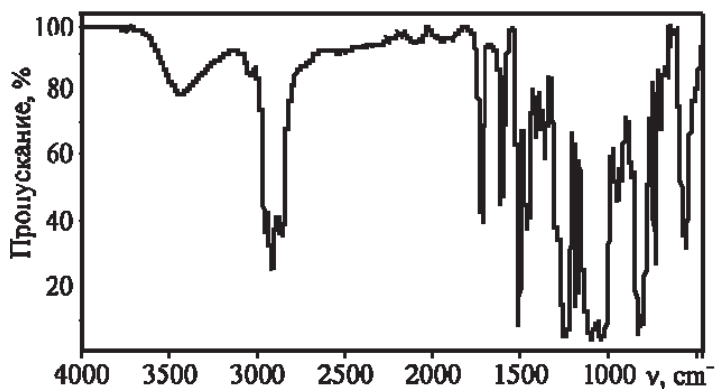
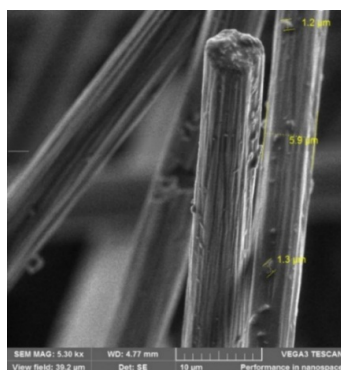
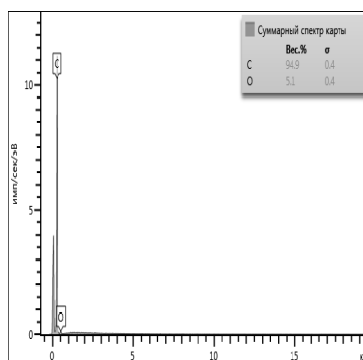


Рисунок 49 – ИК-спектрограмма хлороформной вытяжки, снятой с поверхности УВ

Рисунки 50 и 51 демонстрируют снимки сканирующей электронной микроскопии и элементные составы поверхности исходного, термически необработанного и подвергнутого отжигу дискретных углеродных волокон.

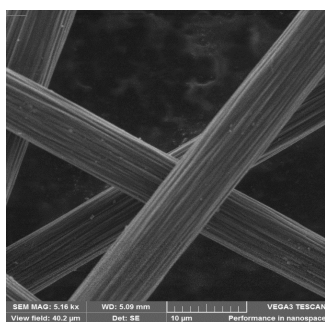


а)

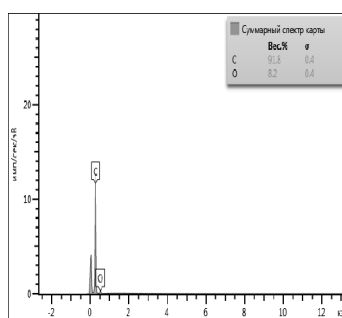


б)

Рисунок 50 – Снимок СЭМ (а) и элементный состав (б) не обработанного термически УВ (увеличение $\times 5300$)



а)



б)

Рисунок 51 – Снимок СЭМ (а) и элементный состав (б) термообработанного при 450 °С, 1 час УВ (увеличение $\times 5160$)

Как можно заметить из рисунка 51, исходное, термически необработанное УВ на поверхности имеет неравномерный слой смазки с натеками. Его низкая термостойкость (≈ 200 °С) не позволяет получать из УВ композиционные материалы, пригодные к применению при воздействии высоких температур. Поэтому, удаление слоя смазки является необходимым условием для получения угленаполненных композитов, в которых компоненты должны быть связаны прочными межмолекулярными адгезионными связями.

Практический интерес представляет характер изменения количества кислорода на поверхности углеволокна. Исходное волокно содержит 94,9 вес. % углерода и 5,1 вес. % кислорода (рис. 50 б). При термической обработке при 450 °С в течении 1 часа, (рис. 51 б) массовая доля углерода понижается

до 91,8 вес. %, с одновременным повышением массовой доли кислорода до 8,2 вес. %. Дальнейшая термообработка при 450 °С в течении 4 часов, существенно не изменяет эти значения 90,9 вес. % углерода и 9 вес. % кислорода.

Термическая обработка УВ при 750 °С в течение 2 часов и выше, (рис. 52) сопровождается понижением содержания кислорода и ростом содержания углерода.

Согласно полученным результатам, можно сделать вывод о том, что целесообразно проводить термическую активацию поверхности углеродного волокна при 450 °С в течение 1-2 часов.

Основными результатами поверхностной активации углеродных волокон можно считать:

- увеличение числа функциональных полярных групп, обеспечивающих полярное строение поверхности наполнителей и ее способность к межграничным взаимодействиям с разноименно заряженными группами молекул полимерной матрицы и аппрета;
- повышение удельной поверхности углеродных волокон;
- рост активности наполнителей в результате увеличения количества так называемых углеродных «торцевых» атомов.

Изменение содержания кислорода на поверхности УВ при разных температурно-временных режимах термической обработки показано на рис. 52.

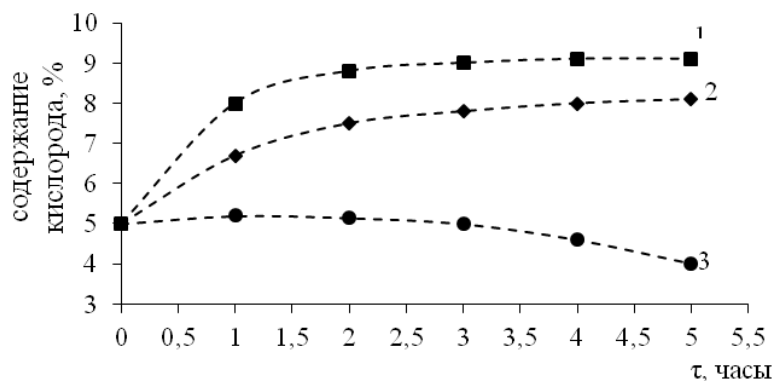


Рисунок 52 – Зависимости массовой доли кислорода на поверхности УВ от температуры и времени отжига: 1 – 450 °С; 2 – 650 °С; 3 – 750 °С

В результате термической активации, на поверхности углеродных волокон могут образоваться полярные активные функциональные группы (рис. 53), которые должны способствовать повышению уровня межмолекулярных взаимодействий между полимерной матрицей – в данном случае между полиэфиркетонном и наполнителем.

Сравнение рисунков 50 и 54 показывает, что удаление замасливателя термическим отжигом сопровождается формированием канавок травления. Это является как следствием удаления из УВ замасливателя, так и слабосвязанного, аморфного углерода расположенных на границах фибриллярных лент.

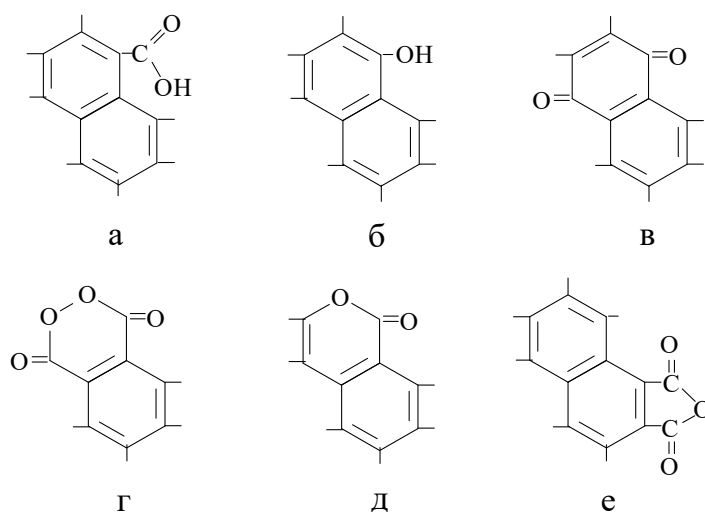


Рисунок 53 – Кислородосодержащие полярные группы на поверхности углеродного волокна: а) карбоксильная; б) гидроксильная (фенольная); в) хиноидная; г) циклическая пероксидная; д) лактонная; е) ангидридная

Формирование на поверхности углеродных волокон полярных функциональных групп, связанных прочными ковалентными связями, является необходимым, но недостаточным условием в решении проблемы создания композиционных материалов с высокими эксплуатационными характеристиками.

С целью получения ПКМ с более высокими значениями приведенных механических свойств, были проведены исследования по процессам аппретирования активированных термической обработкой УВ и созданию полиэфир-

рэфиркетонных углеволокнистых композитов. В качестве аппрета в данной работе использован приведенный выше сополиэфирэфиркетон приведенной выше формулы (с. 115).

Проведенной серией экспериментов выяснено влияние природы растворителя, концентрации аппретирующего вещества, температурно-временных режимов проведения процесса аппретирования на механические показатели композитов. Оптимальным растворителем для осуществления аппретирования признан хлороформ. На следующем рисунке 54 приведен снимок СЭМ активированного аппретированного углеродного волокна.

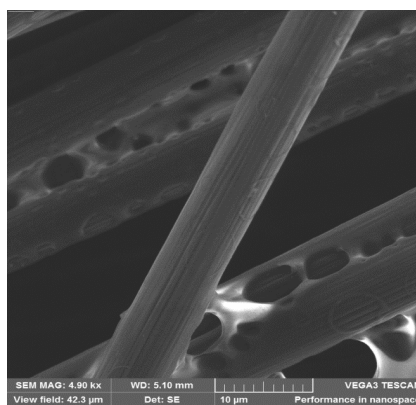


Рисунок 54 – Снимок СЭМ термически активированного и аппретированного сополиэфирэфиркетонном УВ (увеличение $\times 4950$)

Из рисунка можно увидеть, что рельеф канавок травления по сравнению с рисунком 51, стал более гладким, и филаменты углеволокон покрыты пленкой сополиэфирэфиркетона. В таблице 9 приведены некоторые физико-механические свойства ПКМ, содержащие 20 % активированного и аппретированного углеродного волокна в различных концентрациях.

Из сведений, приведенных в таблице 9, видно, что по показателю относительного удлинения при растяжении и по другим характеристикам, аппретированные образцы имеют лучшие физико-механические свойства по сравнению с композитами на основе неаппретированных УВ. Преимущество аппретирования особо проявляется на таком свойстве как прочность при растяжении. Приращение прочности при растяжении образцов композитов, со-

держатих 3% ПГЭ, составляет 16,6% по сравнению с образцами, содержащими неапретированные углеродные волокна.

Таблица 9 – Физико-механические свойства полиэфирэфиркетонных композитов с активированным УВ и с активированным и аппретированным УВ

| Масс. % АС-ПЭЭК в УВ | $E_{изг}$, МПа | $\sigma_{изг}$, МПа | $E_{раст}$, ГПа | $\sigma_{раст}$, МПа | ϵ , % |
|---------------------------|-----------------|----------------------|------------------|-----------------------|----------------|
| 2,0 | 14,15 | 241,7 | 8,75 | 134,2 | 3,7 |
| 2,5 | 14,44 | 242,8 | 8,82 | 138,6 | 3,7 |
| 3,0 | 14,75 | 246,6 | 9,13 | 148,4 | 3,7 |
| 3,5 | 14,80 | 250,8 | 9,12 | 151,2 | 3,6 |
| 4,0 | 14,77 | 245,3 | 8,90 | 150,6 | 3,6 |
| РЕЕК 450 + 20 % УВ 0,2 мм | 13,6 | 240,6 | 8,75 | 132,2 | 3,7 |

где, $\sigma_{изг}$ и $E_{изг}$ – разрушающее напряжение и модуль упругости при изгибе; $\sigma_{раст}$ и $E_{раст}$ – разрушающее напряжение и модуль упругости при растяжении; ϵ – относительное удлинение.

Полученные результаты по процессам аппретирования, исследование физико-механических свойств угленаполненных композитов, изучение химического строения активированных поверхностей УВ и аппретов, говорят о том, что наиболее вероятными механизмами граничных взаимодействий являются следующие (рис. 56):

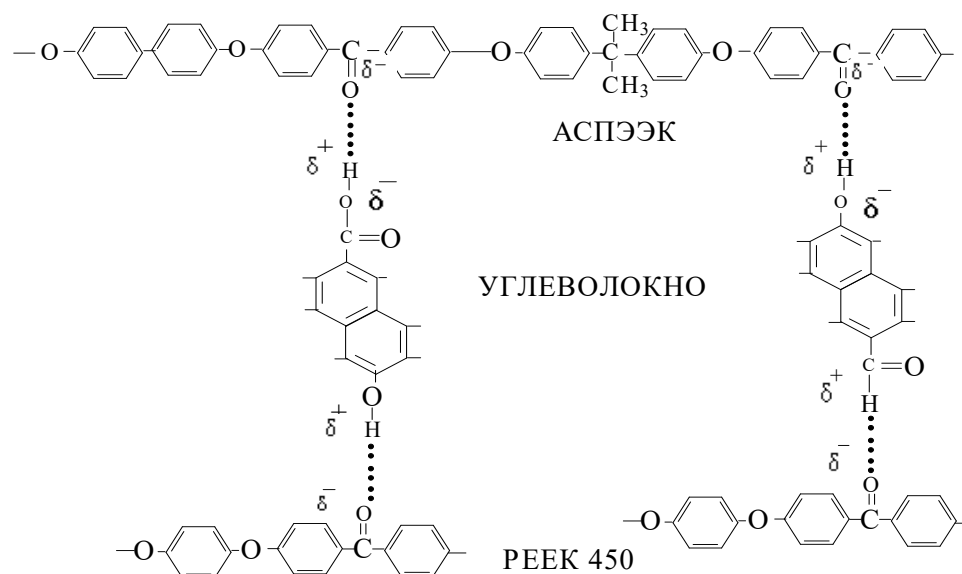


Рисунок 55 – Возможные межмолекулярные взаимодействия в угленаполненных ПКМ

Образование приведенных межмолекулярных водородных связей между полярными функциональными группами полиэфирэфиркетона, молекулами аппрета (ПГЭ) и активированными углеродными волокнами должно способствовать формированию композита с высокими физико-механическими характеристиками.

Таким образом, в работе исследованы процессы обработки поверхности углеродного волокна и их влияние на свойства полиэфирэфиркетонных композитов. Показано, что предварительная термическая активация углеродного волокна с последующей обработкой аппретом – сополиэфирэфиркетонном позволяет создавать композиционные угленаполненные материалы с повышенным уровнем физико-механических показателей.

Все изложенное в работе 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

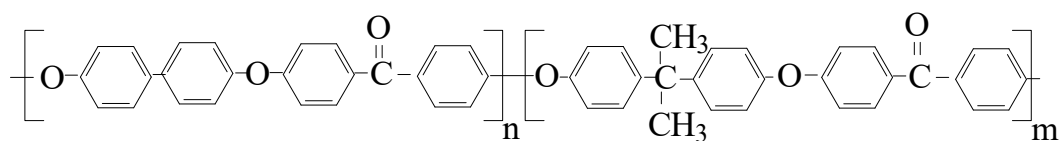
В настоящее время полимеры нашли широкое применение в различных областях медицины, разработке медицинской техники, оборудования, расходного материала. Полученные в работе полимеры, благодаря своим свойствам, гидролитической стойкости, могут быть использованы для получения изделий (протезы, пломбы, импланты, заменители костной ткани и другие), эксплуатирующихся при контакте с кровью, слюной, тканями организма. Для рекомендации полимеров в качестве исходного материала изделий медицинского назначения необходима токсикологическая оценка материалов, применяемых в условиях непосредственного контакта с живым организмом [251].

Полиэфиркетоны все чаще используются в медицине как альтернатива титану в ортопедии, нейрохирургии и травматологии [252, 253].

Несмотря на многочисленные преимущества полиэфирэфиркетона, его высокие гидрофобные свойства влияют на качество остеоиндукции или образования клетками. Для улучшения остеоиндуктивных свойств материала применяют различные подходы к функционализации поверхностей полиэфиркетонов и изменению его структуры.

В связи с этим представлялось интересным оценить биосовместимость синтезированных образцов с целью выявления возможности их использования в медицинских приложениях.

Для синтезированных образцов следующей структуры:



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.

Обнаружено, что образцы не вызывали выраженного гемолитического действия (таблица 10).

Таблица 10 – Гемолитическое действие образцов 1, 3, 5

| Образцы | Амплитуда ХЛ ответа на образцы, В |
|---------|-----------------------------------|
| 1-1 | 2,0 ± 0,5 |
| 1-2 | 3,5 ± 0,5 |
| 3-1 | 2,0 ± 0,5 |
| 3-2 | 2,5 ± 0,5 |
| 5-1 | 3,0 ± 0,5 |
| 5-2 | 4,0± 0,5 |

Результаты сравнительного анализа воздействия исследованных образцов на ХЛ клеток крови человека приведены в таблице 11.

Таблица 11 – Амплитуда ХЛ ответа цельной крови

| Образцы | Амплитуда ХЛ ответа на образцы, В | Амплитуда ХЛ ответа на ФМА, В |
|---------|-----------------------------------|-------------------------------|
| 1-1 | 2,5 ± 0,5* | 27,5 ± 0,5* |
| 1-2 | 3,5 ± 0,5* | 30,5 ± 0,5* |
| 3-1 | 2,0 ± 0,5* | 28,0 ± 1,5* |
| 3-2 | 4,5 ± 0,5* | 30,5 ± 0,5* |
| 5-1 | 3,5 ± 0,3* | 29,5 ± 0,5* |
| 5-2 | 4,0± 0,5* | 30,5 ± 0,5* |
| NaCl | 0,2 ± 0,02 | 4,5 ± 0,5* |

*достоверность отличий $p < 0,05$ по сравнению с контрольной пробой.

В таблице 11 представлены величины амплитуды ответа на образцы и на ФМА как второй активатор (ХЛ, В).

Достоверного влияния синтезированных образцов 1, 3, 5 на функциональную активность клеток цельной крови по результатам исследования ХЛ анализа не выявлено, так как клетки сохраняют способность к радикалообразованию, т.е. синтезированные материалы инертны по отношению к тканям и жидкостям организма.

Таким образом, предварительные исследования биосовместимости синтезированных сополимеров показали их перспективность для медицинского применения в качестве изделий, эксплуатируемых в крови, слюне и тканях организма, и открывают широкие 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, исследование их структуры и свойств. Совокупность полученных экспериментальных результатов позволяет сделать следующие выводы:

1. Проведены систематические исследования 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, исследование их структуры и свойств.
2. Используя различные реакции органической и высокомолекулярной химии, исследованы основные закономерности синтеза полиэфиркетонов, сополиэфиркетонов, сополиэфирсульфонкетонов с повышенными термо-, тепло-, огнестойкостью и механическими свойствами.
3. 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.
4. 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 АСПЭЭСК с более высокими молекулярными массами, и важными эксплуатационными свойствами.
5. Изучены температурно-временные, концентрационные режимы нуклеофильных реакций поликонденсации и сополиконденсации при синтезе полиэфирэфиркетонов, сополиэфирэфиркетонов и сополиэфирэфиркетонсульфонов и выявлены оптимальные условия, позволяющие получать полимеры и сополимеры с наиболее высокими физико-механическими и теплофизическими показателями.
 6. Разработаны способы получения порошкообразных АПЭЭК, АСПЭЭК и АСПЭЭСК, сочетающие в себе растворимость и кристалличность, являющиеся перспективными для 3D технологий.
 7. Изучены процессы заключения АПЭЭК, АСПЭЭК, АСПЭЭСК в полимерную оболочку и получены капсулированные полимерные образцы.
 8. Исследованы процессы аппретирования углеродных волокон. Получены полиэфирэфиркетонные композиты с аппретированными углеволокнами, обладающие рядом улучшенных эксплуатационных показателей.
 9. Получение поли- и сополиэфирэфиркетонов разработанными упрощенными способами синтеза, может быть реализовано на существующих промышленных установках производства и переработки полимеров; являются перспективными в качестве специальных конструкционных термопластов, работающих экстремальных условиях эксплуатации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Саламов, А.Х. Синтез полиэфиркетонов и полиэфирэфиркетонов / А.Х. Саламов, А.К. Микитаев, А.А. Беев, Д.А. Беева // Современные наукоемкие технологии. – 2016. – №4. – С. 53-56.
2. Саламов, А.Х. Полиариленэфирсульфонкетобы, получаемые реакцией нуклеофильного замещения / А.Х. Саламов, А.К. Микитаев, А.А. Беев, Д.А., Беева М.Х. Лигидов, С.И. Пахомов // Изв. высших учебных заведений. Сер. хим. и хим. технология. – 2016. – Т. 59. – № 7. – С. 4-17.
3. Патент РФ 2688943С1. Ароматические огнестойкие сополиариленэфиркетоны и способ их получения / С.Ю. Хаширова, А.А. Беев, Дж.А. Беева, М.У. Шокумова. – Оpubл. 23.05.2019 г.
4. Шапошникова, В.В. Синтез полиариленэфиркетонов с заданным комплексом ценных свойств // Автореферат дисс. докт. хим. наук. – М., 2013. – 49 с.
5. Беев, А.А. Синтез ароматических сополиэфиркетонов высокотемпературной неравновесной поликонденсацией / А.А. Беев, Д.А. Беева // Сб. науч. трудов междунар. науч.-практич. конф. «Развитие науки и технологий: проблемы и перспективы развития». – С.-Пб., 2017. – С. 331-336.
6. Шарапов, Д.С. Синтез и свойства гомо- и сополиариленэфиркетонов на основе бисфенола А и ряда кардовыхбисфенолов // Автореферат дисс. канд. хим. наук. – М., 2006. – 24 с.
7. Патент США № 4638044. Process for preparing poly(aryl ether ketone)s / D.R. Kelsey. – 2005.
8. Патент США № 847963. Process for preparing polyarylenepolyethers / N. Zutty, D.C. Priest, A.G. Farnham, R.A. Clendinning. – 1970.
9. Патент США № 4320224. Thermoplastic aromatic polyetherketones / J.V. Rose, Ph.A. Staniland. – 1999.
10. Патент США № 3941748. Process for preparing aromatic polymers in presence of alkali metal fluoride / T. King. – 1976.

11. Koning C.E. From incompatible poly(aryl ether sulfone)polyamide / C.E. Koning, R. Fayt, W. Bruls, L. Vondervoort, T. Rauch, Ph. Teysse // Makromol. Chem., Makromol. Symp. – 1993. – V. 75. – P. 159-166.
12. Патент РФ № 1348630. Способ получения полиэфирэфиркетона / В.М. Гуреньков, В.П. Чеботарев, Т.Н. Прудскова, Т.И. Андреева. – Оpubл. 2018.
13. Патент РФ № 4638044А. Способ получения поли (ариловогоэфиркетона) / Д.Р. Келси. – Оpubл. 1987.
14. Патент США № 4731429А. Novel poly(aryl ether ketones) / L.P. McMaster, P.A. Winslow. – 1988.
15. Патент США № 3065205. Aromatic polyketones and preparation thereof / Jr. W.H. Bonner. – 1962.
16. Johnson, J.F. Poly(aryethers) by nucleophilic aromatic substitution. III. Hydrolytic side reactions / J.F. Johnson, M.J.R. Cantow, K.E. Johnson, M.G. Baldwin, R.N. Johnson, W.F. Hale, A.G. Farnham // Journal of Polymer Science. – 1967. – Part A-1. – V. 5. – P. 2415-2427.
17. Патент США № А4108837. Polyarylenepolyethers / R.N. Johnson, A.G. Farnham. – 1978.
18. Патент US № 4731429А. Новые поли(ариловыеэфиркетоны) / Л.П. Макмастер, П.А. Уинслоу. – 1988.
19. Патент США № 4359501. Hydrolysis resistant polyaryletherketone fabric / V. Di Tullio. – 1982.
20. Патент США № 4320224А. Термопластичные ароматические полиэфиркетоны / J.B. Rose, P.A. Staniland. – 1999.
21. Johnson, J.F. Poly(aryethers) by nucleophilic aromatic substitution. III. Hydrolytic side reactions / J.F. Johnson, M.J.R. Cantow, K.E. Johnson, M.G. Baldwin, R.N. Johnson, W.F. Hale, A.G. Farnham // Journal of Polymer Science. – 1967. – Part A-1. – V. 5. – P. 2378-2394.
22. Патент США № 4108837. Полиариленполиэфирсы / Р.Н. Джонсон, Э.Г. Фарнхэм. – 1978.

23. Патент США № 4010147А. Ароматические полимеры, содержащие кетонные связывающие группы, и способ их получения / Д.Б. Роуз. – 1977.
24. Патент США 9023468В2. Способ получения поли(эфиркетон) / Ян Таул. 27-10-2022.
25. Патент США № 4320224А. Термопластичные ароматические полиэфиркетоны / Д.Б. Роуз, Ф.А. Станиланд. – 1982.
26. Патент Китай № 20200072087А. К.-S. Способ получения, улучшенного полиэфиркетонкетона и его полиэфиркетонкетона / Chung, M.-S. Kim, J.-H. Kim, Y.-J. Shim, C.-H. Ahn. – 2020.
27. Патент США № 3767620. Melt stable polyketone compositions / R. Angelo, R. Darms, R. Wysong. – 1973.
28. Патент США № 4816556. Ordered polyetherketones / F.P. Gay, C.M. Brunette. – 1989.
29. Патент США № 4918237. Process for the manufacture of 1,4-bis(4-phenoxybenzoyl)benzene with certain metal-containing catalysts / D.R. Corbin, E. Kumpinsky. – 1990.
30. Патент США № 9023468. Method for preparing poly (ether ketone ketones) / I. Towle. – 2015.
31. Патент США № 4320224А. Термопластичные ароматические полиэфиркетоны / Д.Б. Роуз, Ф.А. Станиланд. – 1982.
32. Патент США № 3065205. Ароматические поликетоны и их получение / У.Х. Боннер. – 1962.
33. Патент США № 3442857. Синтез полиароматического сульфона, катализируемый трифторидом бора и фтористоводородом полимеров / Р.З.Л. Торнтон. – 1969.
34. Патент Германия № 1078234А. Polyarylenepolyethers / UNION CARBIDE CORP. – 1967.
35. Патент Япония № S60144329А. Полиэфиркетон / Т. Масахиро, К. Такаси, А. Такахару, Х. Акира, Т. Куниюки. – 1985.

36. Патент Япония № S61213219A. Производство полиэфиркетона / У. Мицуру. – 1986.
37. Патент Япония № S61247731A. Production of polyether ketone / U. Mitsuru. – 1986.
38. Патент США № 4657990A. Aromatic Polyesterketones / D.J.M. Daoust, J.J. Devaux, R.M. Legras, J.P. Mercier, E. Nield. – 1987.
39. Патент США № 5247052A. Мелкозернистый полиэфиркетоновый порошок, способ его получения и его применение / А. Рихтер, П. Крайдлер, Х. Реннерс, В. Кристоф, Х. Темме, К. Бирхаус. – 1993.
40. Патент РФ H0632892A. Ароматический полиэфир и его производство / Л.М. Болотина, В.П. Чеботарев. – 1994.
41. Патент Япония № H0632893A. Aromatic polyester and its production / L.M. Bolotina, V.P. Chebotarev. – 1994.
42. Патент США № 5605745A. Упрочненные терморезистивные конструкционные материалы / Г.Г. Реккер, Дж.Т. Хартнесс, Т. Фолда, Х. Теш, Т. Вебер, Дж.Д. Бойд. – 1997.
43. Патент США № 3987109A. Полимеризация полифункциональных фенолов / Дж.Ф. Бреннан, Дж.Р. Лестер. – 1976.
44. Патент США № 3838102A.. Электрическое удаление остатков металлического катализатора из полифениленовых эфиров / General Electric Co. – 1974.
45. Патент США № 4116939A. Контроль внутренней вязкости реакционных смесей полифениленового эфира / Г.Д. Купер, Д.Э. Флориан.. – 1978.
46. Патент США № 4463164A. Способ получения полифениленовых эфиров / У.О. Далтон, М.К. Райнхарт, А. Сугио. – 1984.
47. Патент Германия № 3308421A1. Verfahren zur Herstellung von bifunktionellen polyphenylenethern / W. Heitz, W. Risse. – 1984.
48. Патент Германия № 3340493A1. Leverkusen Verfahren zur Herstellung von bifunktionellen polyphenylenoxiden / W.K.Heitz. – 1985.

49. Патент Германия № 3538389A1. Thermoplastische form massen / F.N. Brandstetter, J.H. Hambrecht, R.L. Stephan.. – 1987.
50. Патент Германия № 3853801T2. Polyphenylenetherharz und einhärtbares Polyphenylenetherharz / G.W. Yeager, R.E. Colborn. – 1996.
51. Патент США № 5218030A. Отверждаемая композиция полифениленэфирной смолы и получаемая из нее отвержденная композиция смолы / С.С. Нечаусов, М.Ю. Яблокова, В.В. Авдеев, Б.А. Булгаков, Д.И. Калугин. – 1993.
52. Патент США № 5270435A. Polyarylene ethers / R. Pfaendner, T. Kainmuller, K. Hoffmann, A. Kramer, F. Stockinger. – 1993.
53. Патент США № 5250486A. Polyphenylene ether process and resin composition / T.D. Shaffer. – 1993.
54. Патент Китай № 102361898A. Polyetherketoneketone nonwoven mats / G.W. Rudman, G.S. O'brien, Ch.A. Bertelo. – 2012.
55. Патент Китай № 103980477A. Способ прекращения реакции поликонденсации полиэфира кислотой / Л. Стивен, Т.Л. Тартамелла, М.У. Смейл, М. Кевин, Ч. Чжун-Жэнь. – 2014.
56. Патент ВОИС № WO2018115034A1. Способ снижения концентрации металла в мономерной композиции, включающей бис(бензоил)бензол / Ш. Луи. – 2018.
57. Патент ВОИС № WO2018115035A1. Поли(эфиркетонкетонные) полимеры, соответствующие методы синтеза, полимерные композиции и изделия из них / Ш. Луи. – 2018.
58. Патент ВОИС № WO2018115033A1. Poly(ether ketone ketone) polymers, corresponding synthesis methods and polymer compositions and articles made therefrom / Ch.l Louis. – 2018.
59. Патент ВОИС № WO2019002620A1. Poly(ether ketone ketone) polymer powder having a low volatiles content / Ch. Louis, S.A. Harding. – 2019.
60. Патент Китай № 110248984A. Полиэфиркетонкетонный, соответствующий синтетический метод и полимерная композиция, а также про-

- дукт, получаемый из него / В. Сюпин, С. Хайцуй, Л. Цзинши, Ш. Цзянцзе. – 2019.
61. Патент Китай № 110312752А. Полиэфиркетонкетоновый композит, а также продукт, получаемый из него / Ч. Сюй. – 2019.
 62. Патент ВОИС № WO2019243433А1. Полимеры и композиты из полиэфиркетонкетона / Ш. Луи, Дж. Пратте. – 2019.
 63. Патент Китай № 113583232А. Высокопрочный полиэфирэфиркетон с низкой цветностью и способ его получения / С. Хуайцзе. – 2021.
 64. Патент Европа № 0193187А1. Process for preparing crystalline aromatic polyetherketones / I. Fukawa, T. Tanabe. – 1986.
 65. Патент Европа № 0323076А2. Полиарилэфиркетоны / Ф.Э. Станиленд. – 1989.
 66. Патент США № 5250738А. Способ получения 1,4-бис(4-гидроксибензоил)-бензола / И. Хакенбрух, Т. Папенфус. – 1993.
 67. Патент США № 5300693А. Способ получения 1,4-бис(4-фторбензоил)-бензола / У. Гилб, Г. Гротч, Г. Шуберт. – 1994.
 68. Патент Китай № 1974631А. Процесс получения поли (эфирокетонкетона) в качестве высокоэффективного полимера / Ч. Чэнь. – 2007.
 69. Патент США № 9133111В2. Дифенилсульфон высокой чистоты, его получение и применение для получения поли (арилэфиркетона) / Ш. Луи, У. Ганди, Э. Райан, Дж. Скотт, К. Йи. – 2015.
 70. Патент Европа № 1464662А. Полиэфиркетон и способ его получения / Г. Ву, Ю. Се. – 2004.
 71. Патент Канада № 1266749А. Получение поли (арилэфиркетонов) / В. Янсонс, Г.К. Горс, С. Мур, Р.Г. Рими, П. Беккер. – 1990.
 72. Патент Япония № Н01182322А. Ароматический полиэфиркетон и его получение / С. Мацуо, Т. Каяно, Н. Ямукай. – 1989.
 73. Патент США № 5119033А. Vernier voltage-to-digital converter with a storage capacitance selectable in magnitude / R.L. Frick, J.P. Schulte. – 1992.

74. Патент Китай № 1050615С. Synthesis of high viscosity polyether-etherketone resin having biphenyl structure / Z. Wu, W. Zhang, J. Wang, N. Zuo – 2000.
75. Патент Европа № 2292673В1. Полимер полиэфирэфиркетона, пригодный для расплавления / Г. Ву, Ю. Се. – 2015.
76. Jennings, В.Е. Synthesis and properties of polyaryl ethers by nucleophilic aromatic substitution / R.N. Johnson, B.N.N.E. Jennings, M.E.B.N.N. Jones, J.B.N.N. Rose // Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry. – 1967. – V.16. – N 2. – P.715 -724.
77. Johnson, R.N. Poly(aryl ethers) by nucleophilic aromatic substitution. I. Synthesis and properties. / В.Е. Jennings, M.E.B. Jones, J.B. Rose // Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry. – 1967. – Prt A-1. – V. 5. – N 9. – P. 2375-2398.
78. Kricheldorf, H.R. Synthesis of aromatic polyethers from silylated diphenols and activated dichloro-substituted aromatics / H.R. Kricheldorf, P. Jahnke. // New polymer syntheses. Macromol. Chem. – 1990. – V. 191. – N 9. – P. 2027-2035.
79. Салазкин, С.Н. Исследование в области кардовых полимеров. Дисс. ... док. хим. наук. М.: ИНЭОС РАН. – 1979. – С 571.
80. Salazkin, S.N. Research in the field of polymers córdoba. Diss. ... Doc. chem. Sciences. М.: INEOS RAS. – 1979. – P 571. (in Russian).
81. Брандукова Н.Е. Реакции с йодистым самарием в химии полимеров. Дисс. ... док. хим. наук. М.: ИНЭОСРАН. – 1992. – С 354.
82. Hergenrother, P.M. Poly (arylene ethers) from bis-1,3 and 1,4-(4-chlorobenzoyl)benzene / P.M. Hergenrother, B.J. Jensen, S.J. Havens // Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. – 1985. – V. 26. – N 2. – P. 174-175.
83. Патент РФ № 1414424. Смирнов Способ получения пористых материалов / Ю.И. Кусаев, Н.В. – 1975.

84. Percec, V. SNAr versus SRN1 in the synthesis of aromatic poly(ether ketone)s / V. Percec, R.S. Clough, P.L. Rinaldi // *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc.* – 1991. – V. 32. – N 1. – P. 353-354.
85. Kricheldorf, H.R. New polymer syntheses: II. Preparation of aromatic poly(ether ketone)s from silylated bisphenols / H.R. Kricheldorf, G. Bier // *Polymer.* – 1984. – V. 25. – N 8. – P. 1151-1156.
86. Attwood, T.E. Synthesis and properties of polyaryletherketones / *Polymer Prepr. Am. Chem. Soc.* – 1979. – V. 20. – N 1. – P. 191-194.
87. Shaposhnikova, V. V. Synthesis and properties of aromatic polyketones obtained by the reaction of nucleophilic substitution / *Diss. ... candidate. chem. Sciences, M.: INEOS RAS.* – 1993. – P. 141.
88. Патент Германия № 3211421A1. Process for the production of aromatic polyethers / G. Bier, R.K. Hans. – 1984.
89. Radlmann, E. Eine neuesynthese von polyether-ketone / E. Radlmann, W. Schmidt // *Macromol. Chem. Phys.* – 1969. – V. 130. – N 1. – P. 45-54.
90. Wahg Wang, Z.Y. Synthesis of poly(arylene ether)s based on 9,9'-bis(3,5-diphenyl-4-hydroxyphenyl)fluorine / Z.Y. Wahg Wang, A.S. Hay // *J. Polym. Sci.* – 1991. – Part A. – V.29. – N 7. – P. 1045-1052.
91. Fukawa, I. Preparation of aromatic poly(ether ketones) from an aromatic dihalide and sodium carbonate / I. Fukawa, T. Tanabe // *Macromolecules.* – 1991. – V.24. – N 13. – P. 3838-3844.
92. Zhang, Y. Synthesis and characterization of novel poly(aryl ether ketone)s with metallophthalocyanine pendant unit from a new bisphenol containing dicyanophenyl side group / *Polymer.* – 2006. – V. 47. – N 5. – P. 1569-1574.
93. Lyle, G.D. Synthesis, Curing and physical behavior of maleimide-terminated poly(ether ketones) / G.D. Lyle, D.K. Mohanty, J.A. Cecere, S.D. Wu, J.S. Senger // *Polymer.* – 1989. – V. 30. – P. 978.
94. Ayambem, A. Endgroup substituent effects on the rate/extent of network formation and adhesion for phenylethynyl-terminated poly(arylene ether sulfone) oligomers / A. Ayambem // *Polymer.* – 2000. – N 41. – P. 5109-5124.

95. Yildizl, E. Toughening of Epoxy Resins by Amine Terminated Poly(arylene ether ketone) having Pendant Tertiary Butyl Groups / E. Yyıldız, Ö. Özarlan, T.Y. İnan // Polymer Bulletin. – 2007. – N 58. – P. 503-511.
96. Bender, T.P. The Synthesis of Poly(arylene ether)s in Solution at Pilot-Plant with Control over Molecular Weight and End-Group Composition / T.P. Bender, R.A. Burt, G. Hamer, Ch. D. Visser // Organic Process Research & Development. – 2002. – N 6. – P. 714-720.
97. Теруо, С. Свойства и применение специальных пластмасс. Полиэфиркетон / С. Теруо // Козедзайре. – 1982. – Т. 30. – № 9. – С. 32-34.
98. May, R. Iavenezstaut polymers de specialite / Jn.Proc. 7-th Ann. Conf. Kempston. // Rev.gen.cautchetplast. – 1986. – Т. 63. – № 663. – P. 151-154.
99. Теруо, С. Полиэфирэфиркетон / С. Теруо // Козедзайре. – 1987. – Т. 34. – № 9. – С. 108-109.
100. Shinyama, K. Dielectric and thermal properties of irradiated polyetheretherketone. IEEE Trans / K. Shinyama, S. Fujita. // Dielec. And Elec. Insul. – 2001. – № 3. – С. 538-542.
101. Hamciuc, C. Sulfonated poly(etherketone)s containin ghexafluoroisopropylidenegrours / С. Hamciuc, M. Bruma, M. Klapper / J.Macromol.Sci. A. – 2001. – № 7. – С.659-671.
102. Шарапов, Д.С. Синтез полиариленэфиркетонов в высококипящих амидных растворителях / Д.С. Шарапов, В.В. Шапошникова, С.Н. Салазкин // Высокомолекулярные соединения. – 2004. – Серия А. – Т.46. – № 4. – С. 639-643.
103. Шарапов, Д.С. Влияние условий конденсации на синтез полиариленэфиркетонов / Д.С. Шарапов, В.В. Шапошникова, С.Н. Салазкин // Высокомолекулярные соединения. – 2003. - Серия Б. – Т.45. – № 1. – С. 113-116.
104. Заявка Япония 2247221. Получение полиэфиркетона / С. Мацуо, С. Муракати, С. Каяно. - Заявл. 20.3.89; Опубл. 3.10.90.

105. Саламов, А.Х. Полиэфирэфиркетоны (ПЭЭК) как представители ароматических полиариленэфиркетонов / А.Х. Саламов, А.К. Микитаев, А.А. Беев, Д.А. Беева, Ю.А. Кумышева // *Фундаментальные исследования*. – 2016. – № 1. – С.63-66.
106. Патент США № 4110314. Process for preparing an aromatic polymer in the presence of an inert nonpolar aromatic reaction lubricant / N. Yagi, H. Matsumura, T. Aoyagi, I. Kishi. – 1979.
107. Gileva, N.G. Syntheses von aromatischen Polyketonen durch F llungspolykondensation / N.G. Gileva, M.G. Zolotuchin, S.N. Salaskin // *Acta Polym.* – 1988. – № 1. – P. 452-455.
108. Caisheng, S. The process of obtaining polyurethanes / S. Caisheng, C. Mingzhong, Z. Liyun // *Acta. Polym. sin.* – 1995. – № 1. – P. 99-103.
109. Takata, T. Synthesis of a naphthalene-based poly (arylene ether ketone) with high sociability and thermal stability / T. Takata, T. Endo // *Macromolecules*. – 1994. – V. 27. – N 12. – P. 3447-3448.
110. Патент Германия № 4332964 A1. Способ получения ароматических полиэфиркетонов / U. Hoffman, M. Kiapper, K. Mullen. – 1982.
111. Шаов, А.Х. Ароматические полиэфиркетоны и полиэфирэфиркетоны / А.Х. Шаов, А.К. Микитаев, А.З. Карданов // *Пластические массы*. – 1990. – № 1. – С. 14-17.
112. Патент США № 3442857. Boron trifluoride-hydrogen fluoride catalyzed synthesis of poly(aromatic sulfone) and poly(aromatic ketone) polymers / R.L. Thornton. – 1969.
113. Yansons, V. World Patent 8403891 / V. Yansons, H.S. Gors // *Chem. Abstr.* – 1985. – P. 469.
114. Cao, I.K. Crystallization behavior of poly(etherketone) poly (ethersulfone) Sutton copolymer / I.K. Cao, W.C. Su, Z.W. Wu // *Polymer*. – 1996. – P. 4579-4584.
115. Bas, C. Crystallization kinetics of poly (aryl ether ketone): Time-temperature-transformation and continuous-cooling-transformation Diagrams / C. Bas, A.C.

- Grillet, F. Thimon, N.D. Albekola // *Eur.Polym.I.* –1995. – V. 10. – P. 911-921.
116. Tregub, A. Thermal treatment effects on the crystallinity and the mechanical behaviour of carbon fibre poly(etherketone)composites / A. Tregub, G. Marom // *Journal of Materials Science Letters.* – 1994. – V. 13. – P. 329-221.
117. Bourgeois, Y. Synthesis of a solublepoly(ether ketone)prepolymer / Y. Bourgeois, G. Devaux, R. Legras, I.W. Parsons // *Polymer.* – 1996. – V. 37, 14. – P. 3171-3176.
118. Mehmetalkan, A.A. The crystallinity of peercomposites / A.A. Mehmetalkan, Y.N. Hay // *Polymer.* –1993. –V. 34. – № 16. – P.3531.
119. Патент США № 4774311. Способ получения простых полиарилэфиркетонов в присутствии солей лантанидов, щелочных и щелочноземельных металлов / D.R. Kelsey. - 1989.
120. Jovu M., G.R. Marinescu / *Chim.* – 1981. - V.32. - №2. - P.1151.
121. Sankaran, V. New Processable Polyaromatic Amides Curable by Intramolecular Cyclization / V. Sankaran, C.S. Marvel // *J Polymer Sci.: Polymer Chem. Ed.* – 1979. – V.17. – № 12. – P. 3949.
122. Заявка 62-133113 (Япония). Полиэфирное волокно / Т. Мацумото, И. Такаюки, К. Кипдзи. – 1987. – РЖХ 1988.
123. Gileva, N.G. Poly(arylen-dichlormethylene) / N.G. Gileva // *Acta Polymer.* – 1988. –V. 39. – № 8. – P. 452.
124. Lee, J. Polyaromatic etherketones for disubstituted dithenyl ethers / J. Lee, C.S. Marvel // *J Polymer Sci.: Polymer Chem. Ed.* – 1983. - V.21. - № 8. - P. 2189.
125. Colquhoun, H.M. *New Pathways for Organic Synthesis* / H.M. Colquhoun, J. Holton, J.D. Tompson, D.F. Lewis. New York and London. – 1988. – 475 p.
126. Percec, V. Polyarylene etherketones / V. Percec, H.J. Nana // *Polymer Sci.* – 1988. – V. 26. – № 3. – P.783.
127. Mitsuree, U. Synthesis of aromatic poly(ether ketones) / U. Mitsuree, S. Nasaki // *Macromolecules.* – 1987. – V.20. – № 11. – P. 2675.

128. Patel H.G. Polyaromatic etherketones / H.G. Patel // J. Macrom. Sci. – 1987. – V. A 24. – N 7. – P. 835.
129. Attwood, T.E. Synthesis and properties of polyaryletherketones / T.E. Attwood, P.C. Dawson, J.L. Freeman, L.R.J. Hoy, J.B. Rose, P.A. Staniland // Polymer Preprints, American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry. – 1979. – V. 20. – N 1. – P. 191-194.
130. Kricheldorf, H.R., Bier G. Preparation of aromatic polyetherketones from silylated bisphenols / H.R. Kricheldorf, G. Bier // Polymer. – 1984. – V. 25. – N 8. – P. 1151.
131. Патент США № 4687833. Полиарилэфиркетоны с удлиненной цепью / Р.А. Клендиннинг, Дж.Т. Квятковски. – 1988.
132. Патент Англия № 1541568. Полимеры, содержащие ароматические группы / G.C. Corfield, G.W. Wheatley. – РЖХ. – 1980.
133. Corfield, G.C. Synthesis and properties of polyetheretherketone–polydimethylsiloxane block copolymers / G.C. Corfield, G.W. Wheatley // In: SpesPolym. 88: 3-rd Int. Conf. New Poly. Mater., Guildford, 1988. – P. 68.
134. Заявка 3700808 (ФРГ). Способ получения полиарилэфиркетонов. – 1989. – РЖХ 9 С 490 П.
135. Ogawa, T. Polyaromatic ether-ketones and ether-keto-sulfones having various hydrophilic groups / T. Ogawa, C.S. Marvel // J Polymer Sci.: Polymer Chem. Ed. – 1985. – V. 23. – N 4. – P. 1231.
136. Патент США № 4774296. Block polymers containing a poly(arylether ketone) and methods for their production / R.A. Clendinning, J.E. Harris, D.R. Kelscy, M. Matzner, L.M. Robeson, P.A. Winslow, L.M. Maresca. – 1988.
137. Colquhoun, H.M. Poly(ether ketone) Synthesis Aromatic polymer / H.M. Colquhoun, D.F. Lewis // Polymer. – 1988. – V. 29. – N 10. – P. 1902.
138. Патент РФ № 2388768. Способ получения полиэфиркетонов / Ф.К. Казанчева, В.А. Квашин, А.К. Микитаев, Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева. – 2010.

139. Stober, E. J. Characterization and exposure of polyetheretherketone (PEEK) to fluid environments / E.J. Stober, J.C. Sefer, J.D. Keenan // *Polymer*. – 1984. – V. 25. – N 12. – P. 1845-1852.
140. Ren, W.Q. The synthesis and property investigation of PEEK[D] / W.Q. Ren Th. Fudan // *University*. – 2011.
141. Wu, Z.-W. Situation of research and production and development for the special engineering plastic polyether sulfone and polyether ether ketone at home and abroad / Z.W. Wu // *New Chemical Materials*. – 2002. – V. 30. – N 6. – P. 15-18.
142. Im, J.S. Improved flame-retardant properties of epoxy resin by fluorinated MMT/MWCNT additives / J.S. Im, S.K. Lee, S.J. In // *J Anal Appl Pyrolysis*. – 2010. – V. 89. – N 2. – P. 225-232.
143. Sasuga, T. Mechancial relaxation of crystalline PEEK and influence of electron beam irradiation[J] / T. Sasuga, M. Tagivara // *Polymer*. – 2011. – P. 821-826.
144. Liu, Ch.Y. The Progress of the World's Plastics Industry in 2012-2013 / Ch.Y. Liu // *China Plastics Industry*. – 2014. – V. 42. – N 3. – P. 41-93.
145. Chen, Sh.F. The progress of the world's plastics industry in 2008-2009 [J] / Sh.F. Chen // *China Plastics Industry*. – 2010. – V. 38. – N 3. – P. 35-39.
146. Wang, Xi-Mei. Research progress of PEEK modification / X.M. Wang, G.L. Qi, J.T. Cai, Y.L. Zhang // *Engineering Plastics Application*. – 2009. – V. 37. – N 2. – P. 80-83.
147. Richard, H. Investigation of the thermal decomposition and flammability of PEEK and its carbon and glass-fibre composites / H. Richard // *Polymer Degradation and Stability*. – 2011. – V. 96. – P. 12-22.
148. Chen, Ya-Li. Application of thermoplastic composites on aircraft / Y.L. Chen // *Aviation Maintenance & Engineering*. – 2003. – N 3. – P. 28-30.
149. Fu, G.T. Characteristics and application of PEEK / G.T. Fu, H.J. Liu, B. Zhang, G.H. Han // *Engineering Plastics Application*. – 2006. – N 10. – P. 69-71.

150. Zhang, Y. Thermodynamic simulation and experiment of 3-D printing of bi-
onic artificial bone with PEEK / Y. Zhang // Thesis, Jilin Univeristy. – 2014.
151. Yang, L.J. Research and progress in modification of PEEK and its composite
coatings / L.J. Yang, Zh. Wang, T. Wang // China Plastics Industry. – 2017. –
V. 45. – N. 2. – P. 15-20.
152. Wu, Zh.W. Research and development of PEEK resin at home and abroad and
its production practice[J] / Zh.W. Wu // Fiber Reinforced Plastics. – 2014. –
N 2. – P. 25-29.
153. Tian, Ai-Guo. Progress in the characteristics and application research of
PEEK and its composites / A.G. Tian, Q. Guo // Engineering Plastics Applica-
tion. – 2002. – N 2. – P. 47-49.
154. Чуков Д.И. Формирование структуры и свойств композиционных мате-
риалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена, армирован-
ных углеродными волокнами // Дисс. на соиск. уч. степ. канд. технич.
наук. – М., ФГАОУ ВПУ НИТУ «МИСИС», 2014. – 148 с.
155. Вайсбергер, А. Органические растворители. Физические свойства и ме-
тоды очистки / А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс // Мо-
сква: Издательство иностранной литературы. – 1958. – 520 с.
156. Данлоп, Р.Д. Получение фторбензофенонов / Р.Д. Данлоп, Д.Х. Гарднер
// Journal of the American Chemical Society. – 1933. – V. 55. – N 4. –
P. 1665-1666.
157. Медведев, С. Гидрохинон / С. Медведев // Техническая энциклопедия. –
М., 1929. – Т. 5. – С. 569.
158. О’Брайен, М.К. Хлорид ванадия (IV) / М. К. О’Брайен, Б. Ванасс // В кн.:
Энциклопедия реагентов для органического синтеза. По ред. Л. Пакет-
та. Нью-Йорк, 2004.
159. Ксензенко, В.И. Калия карбонат / В.И. Ксензенко, Д.С. Стасиневич //
Химическая энциклопедия: в 5 т. / Гл. ред. И. Л. Кнунянц. –
М.: Советская энциклопедия, 1990. – Т. 2: Даффа-Меди. – С. 288. – 671 с.

160. Pradyot, P. Handbook of Inorganic Chemicals / P. Pradyot // New York: The McGraw-Hill Companies, Inc. – 2003. – P. 861.
161. Электронный ресурс: www.xumuk.ru/encyklopedia/1625.html ХимК.Ру — Изопропиловый спирт.
162. Ацетон / Энциклопедический словарь Брокгауза и Ефрона: в 86 т. (82 т. и 4 доп.). – СПб., 1890-1907.
163. Suro, R. Italy acting to end the sale of methanol-tainted wine / Suro, R. // New York Times. – 1986.
164. Пфёртнер, К.Х. Фотохимия / К.Х. Пфёртнер // Энциклопедия промышленной химии Ульмана. Вайнхайм: Wiley-VCH. – 2000.
165. Ковачич, П. Хлорирование ароматических соединений хлоридами металлов / Ковачич, П. Брейс, Н.О. // Журнал Американского химического общества. – 1954. – Т. 76. – С. 5491-5494.
166. Зигмунд, Г. Соединения фтора, органические / Г. Зигмунд, В.Ф. Швертфегер, С.Б. Эндрю, Ф. Бер, Х. Фогель, Б. Маккусик, П. Кирш // Энциклопедия промышленной химии Ульмана Вайнхайм: Wiley-VCH. – 2016. – С. 44.
167. Уист, Р.К. Справочник по химии и физике / Б.Р. Флорида, Р.К. Уист / CRC PressInc. – 1979. – С. 165.
168. Лид, Д.Р. Справочник по химии и физике CRC (90-е изд.). Бока-Ратон, Флорида: CRC Press. – 2009. – С. 16-42.
169. Огородников, С.К. Азеотропные смеси / С.К. Огородников, Т.М. Лестева, В.Б. Коган // Справочник. Под. ред. проф. Когана В.Б. – Л.: Химия, 1971. – С. 848.
170. Сваровская, Н.А. Фазовое равновесие бинарных растворов / Н.А. Сваровская, Е.К. Ерченкова, В.И. Фролов // Методич. Указ. К лабораторному практикуму по курсу «Физическая химия растворов». – М., 2008. С. 41.
171. Беев А.А. Высокотемпературный синтез новых ароматических сополиэфирсульфонкетонов / А.А. Беев, С.Ю. Хаширова, Д.А. Беева, М.У. Шо-

- кумова, В.А. Гучинов // Материалы XIX междунар. науч.-практич. конф. «Новые полимерные композиционные материалы. «Микитаевские чтения». Нальчик, 2023. – С. 53
172. Беев, А.А. Контролируемый синтез полимеров в растворах методом азеотропной неравновесной поликонденсации / А.А. Беев, С.Ю. Хаширова, М.У. Шокумова, Д.А. Беева, М.Х. Кодзокова // Материалы XIX междунар. науч.-практич. конф. «Новые полимерные композиционные материалы. «Микитаевские чтения». Нальчик, 2023. – С. 54.
173. Беев, А.А. Новые полиариленсополиэфирсульфонкетоны / А.А. Беев, С.Ю. Хаширова, Д.А. Беева, М.У. Шокумова // Материалы XIX междунар. науч.-практич. конф. «Новые полимерные композиционные материалы. «Микитаевские чтения». Нальчик, 2023. – С. 55.
174. Беев, А.А. Некоторые аспекты синтеза сополиариленэфирсульфонкетонов / А.А. Беев, С.Ю. Хаширова, Д.А. Беева, М.У. Шокумова // Материалы XIX междунар. науч.-практич. конф. «Новые полимерные композиционные материалы. «Микитаевские чтения». Нальчик, 2023. – С. 467.
175. Беев, А.А. Усовершенствованный способ синтеза полимеров в растворе в условиях высокотемпературной неравновесной поликонденсации / А.А. Беев, С.Ю. Хаширова, М.У. Шокумова, Д.А. Беева, М.Х. Кодзокова // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2023. – Т. XIII. – № 2. – С. 54-60.
176. Mikhailin, Yu.A. Heat-resistant polymers and polymeric materials / Yu.A. Mikhailin. St.-Petersburg, 2006. 624 p.
177. Zhansitov, A.A. Development of technology of polysulfone production for 3-D printing / A.A. Zhansitov, S.Yu. Khashirova, A.S. Shabaev, Zh. I. Kurdanova, A.L. Slonov, A.A. Khashirov, A.K. Mikitaev // High Performance Polymers. – 2017. – V. 29. – P. 724-729.
178. Zhansitov, A.A. Synthesis and properties of polyetheretherketones for 3-D printing / A.A. Zhansitov // Fibre Chemistry. – 2018. – V. 49. – N 6. – P. 414-419.

179. Rigboy R.B. Synthesis and properties of polyetheretherketones / R.B. Rigboy // Polymer news. – 1984. – V. 9. – № 11. – P. 325.
180. Беев, А.А. Сополиариленэфиркетоны на основе 4,4'-диоксидифенила и фенолфталеина / А.А. Беев, С.Ю. Хаширова, Д.А. Беева // Известия КБГУ. – 2017. – Т. VII. – № 2. – С. 14-17.
181. Беев, А.А. Ароматические сополиэфиркетоны на основе гидрохинона / А.А. Беев, С.Ю. Хаширова, Д.А. Беева // Химические волокна. – 2017. – № 6. – С. 65-68.
182. Beev, A.A. Aromatic Copolyether Ether Ketones Derived From Hydroquinone / A.A. Beev, S.Yu. Khashirova, D.A. Beeva // Fibre Chemistry. – 2018. – V. 49 – P. 411-413.
183. Шапошникова, В.В. Закономерности реакции 4,4'-дифторбензофенона с калиевым дифенолятом 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропана / В.В. Шапошникова, С.Н. Салазкин, В.А. Сергеев // Изв. АН. – 1996. – Т. 10. – С. 2526-2530.
184. Мусаев, Ю.И. Синтез и некоторые свойства новых гидроксилсодержащих ароматических мономеров и простых полиэфиров на их основе / Ю.И. Мусаев, А.М. Хараев, Э.Б. Мусаева // Электронный журнал «Исследовано в России». – 2006. – С. 1962-1981.
185. Байказиев, А.Э. Синтез и свойства полиэфирэфиркетона и сополимеров на его основе / А.Э. Байказиев, Ж.И. Курданова, А.А. Жанситов, А.А. Беев, С.Ю. Хаширова // Новые полимерные композиционные материалы. Сб. статей XII междунар. науч.-практич. конф., посв. памяти засл. деятеля науки РФ и КБР Микитаева А.К. – Нальчик, 2016. – С. 30-34.
186. Беев, А.А. Синтез ароматических сополиэфиркетонов высокотемпературной неравновесной поликонденсацией / А.А. Беев, Д.А. Беева // Сб. науч. трудов междунар. науч.-практич. конф. «Развитие науки и технологий: проблемы и перспективы развития» Санкт-Петербург, 2017. – С. 331-336.

187. Беев, А.А. Ароматические сополиариленэфиркетоны на основе гидрохинона и фенолфталеина / А.А. Беев, Д.А. Беева // Новые полимерные композиционные материалы. Сб. статей XIII междунар. науч.-практич. конф., посв. памяти засл. деятеля науки РФ и КБР Микитаева А.К. – Нальчик, 2017. – С. 22-25.
188. Беев, А.А. Некоторые свойства сополиариленэфиркетонов на основе 4,4'-диоксидифенила и фенолфталеина / А.А. Беев, Д.А. Беева, В.А. Квашин // Известия КБГУ – 2017. – Т. 7. – № 2. – С. 11-14.
189. Brandukova, N. E. Reactions with samarium iodide in polymer chemistry. Diss. ... Doc. chem. Sciences. Moscow: INEOS RAS, 1992. – 354 p.
190. Beev, A.A. Aromatic copolyether ether ketones derived from hydroquinone / A.A. Beev, S.Yu. Khashirova, D.A. Beeva, Yu.I. Musaev, Danilova-Volkovskaya G.M., Malkanduev Yu.A., Shogenov V.N. // Fibre Chemistry March. – 2018. – V. 49. – N 6. – P. 411-413.
191. Beev, A.A. On the synthesis of copolyarylene ether ketones by nucleophilic substitution reaction / A.A. Beev, D.A. Beeva, M.U. Shokumova, S.Yu. Khashirova // Key Engineering Materials. – 2020. – V. 869. – P. 532-537.
192. Беев, А.А. Влияние условий сополиконденсации на синтез и свойства ароматических сополиэфирсульфонкетонов / А.А. Беев, С.Ю. Хаширова, Д.А. Беева, М.У. Шокумова, В.А. Гучинов, Р.А. Мукожева, С.М. Балаева, Ю.А. Кумышева // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2020. – Т. X. – № 2. – С. 17-25.
193. Beev, A.A. Influence of copolycondensation conditions on the synthesis and properties of aromatic copolyesulphonketones / A.A. Beev, A.A. Khashirov, D.A. Beeva, M.U. Shokumova, V.V. Khasanov // Key Engineering Materials. – 2021. – V. 899. – P. 532-539.
194. Beev, A.A. Polyetheretherketone composites with appreted carbon fibers / A.A. Beev, D.A. Beeva, M.U. Shokumova, M.R. Tlenkopachev, M.M. Oshkhunov // Key Engineering Materials. – 2021. – V. 899. – P. 540-547.

195. Беев, А.А. Порошкообразные ароматические полиэфирэфиркетоны и сополиэфирэфиркетоны / А.А. Беев, С.Ю. Хаширова, Д.А. Беева, М.У. Шокумова // Пластические массы. – 2022. – № 7-8. – С. 6-10.
196. Мусаев Ю.И. Особенности синтеза и механизмы реакций получения полиарилатов, простых ароматических полиэфиров и полипирролов в неводных средах // Дисс. на соискание ученой степени докт. хим. наук. Нальчик, 2004. – 343 с.
197. Патент ВОИС № WO2018115033A1. Поли(эфиркетонкетоновые) полимеры, соответствующие способы синтеза и полимерные композиции и изделия, изготовленные из них / Л. Шанталь. – 2017.
198. Электронный ресурс: <http://www.rec3d.ru/products/filament/>
199. Патент РФ № 2505557. Способ получения полиэфиркетонов / А.М. Хараев, Р.Ч. Бажева, Р.В. Лукожев. – Оpubл. 27.01.2014 г. – Бюл. № 29.
200. Патент РФ № 2693696. Ароматические сополиариленэфиркетоны и способ их получения / А.А. Беев, С.Ю. Хаширова, А.А. Жанситов, А.К. Микитаев. – Оpubл. 04.07.2019 г.
201. Патент РФ № 2744894. Способ получения порошкообразных ароматических полиэфирэфиркетонов и сополиэфирэфиркетонов / А.А. Беев, С.Ю. Хаширова, Д.А. Беева. – Оpubл. 16.03.2021 г. – Бюл. № 8.
202. Патент Европа № 0001879 B2. Thermoplastic aromatic polyetherketones, a method for their preparation and their application as electrical insulants / J.V. Rose, P.A. Staniland. – 1989.
203. Патент РФ № 3700808. Способ получения термостойких ароматических полиэфирэфир- и сополиэфирэфиркетонов с улучшенными физико-механическими свойствами / А.А. Беев, С.Ю. Хаширова, В.А. Гучинов, А.Л. Слонов. – 2019.
204. Заявка 61-176627 Япония. Ароматические простые полиэфиркетоны и способ их получения. – РЖХ 1987. – 15С436П.
205. Патент РФ 2427591С2. Способ получения ароматического полиэфиркетона / А.М. Хараев, Р.Ч. Бажева. – 2011.

206. Заявка 3901072 (ФРГ). Способ получения полиариленэфиркетнов. – РЖХ. – 1991. – 6С576П.
207. Патент РФ № 2470956. Способ получения порошка капсулированного полимерного материала и устройство для его реализации / С.Ю. Хаширова, А.К. Микитаев, А.А. Беев. – 2012.
208. Заявка США 7217780 В2. Полиэфиркетон и способ его получения / Т. Масахиро. – Оpubл. 15.05.2007.
209. Патент РФ № 2063404. Способ получения ароматических полиэфиров/ Л.М. Болотина, В.П. Чеботарев. – Оpubл. 10.07.1996 г.
210. Патент РФ № 2414483С2. Мелкозернистый порошок полиариленэфиркетона / А. Рихтер, П. Крайдлер, Х. Реннерс, В. Кристоф, Х. Темме, К. Бирхаус. – Оpubл. 20.03.2011 г. – Бюл. № 8.
211. Percec, V. Mechanisms of the aromatic polyetherification reactions / V. Percec, J.H. Wang, R.S. Clough // Macromol. Chem., Makromol. Symp. – 1992. – V. 54/55. – P. 275-312.
212. Благодатских, И.В. Анализ молекулярной неоднородности сложных полимерных систем с использованием методов жидкостной хроматографии. // Дисс., на соискание уч. степ. докт. хим. наук. М., 2008.
213. Мусаев, Ю.И. Исследование кислотно-основных свойств дифенолов в неводных средах / Ю.И. Мусаев, А.К. Микитаев, В.В. Коршак // Поликонденсационные полимеры. Под. ред. д.х.н., проф. Микитаева А.К. Северо-Кавказский научный центр высшей школы. – Нальчик, 1976. – С. 163-179.
214. Осянин, В.А. Окисление / В.А. Осянин, Ю. Н. Климочкин // Учебно-методическое пособие. – Самара, 2014. – С. 34.
215. Патент РФ № 2688142. Ароматические сополиэфирсульфонкетоны и способ их получения / А.А. Беев, С.Ю. Хаширова, А.А. Жанситов, А.К. Микитаев. – Оpubл. 20.05.2019 г. – Бюл. № 14.

216. Патент РФ № 2691394. Ароматические сополиэфирсульфонкетоны и способ их получения / А.А. Беев, С.Ю. Хаширова, А.А. Жанситов, А.К. Микитаев. – Оpubл. 13.06.2019 г.
217. Патент РФ № 2698719. Разработка ароматических сополиэфирсульфонкетонов и способу их получения / С.Ю. Хаширова, А.А. Беев, Д.А. Беева, М.У. Шокумова. – Оpubл. 29.08.2019. – Бюл. № 25.
218. Патент РФ № 2698714. Ароматические хлорсодержащие сополиэфирсульфонкетоны и способ их получения / С.Ю. Хаширова, А.А. Беев. – Оpubл. 29.08.2019. – Бюл. № 25.
219. Патент РФ № 2688943. Ароматический огнестойкий полиэфирэфиркетон и способ его получения / А.А. Беев, С.Ю. Хаширова, А.К. Микитаев. – Оpubл. 23.05.2019 г.
220. Патент РФ № 2698716 С1. Ароматические огнестойкие сополиариленэфиркетоны и способ их получения / С.Ю. Хаширова, А.А. Беев, Д.А. Беева, М.У. Шокумова. – Оpubл. 29.08.2019.
221. Патент РФ № 2710365. Ароматические сополиэфирсульфонкетоны повышенной огнестойкости / С.Ю. Хаширова, А.А. Беев, Д.А. Беева, М.У. Шокумова. – Оpubл. 26.12.2019 г.
222. Электронный ресурс: <https://3dibl.ru/stati/poroshkovaya-3d-pechat-osobennosti-tekhnologii/>
223. Солодовник, В.Д. Микрокапсулирование / В.Д. Солодовник. – М.: Химия, 1980. – С. 165-191.
224. Патент ФРГ № 3700808. Способ получения полиариленэфиркетонов. – РЖХ 1989. – 9С490П.
225. Патент США № 3314803. Mannitol fixed flavor and method of making same / Ch. Dame, R.E. Smiles. – 1997.
226. Патент США № 4707367. Solid essential oil flavor composition / D.H. Miller, J.R. Mutka. – 2004.
227. Патент США № 4689235. Encapsulation matrix composition and encapsulate containing same / J.M. Barnes, J.A. Steinke. – 1987.

228. Патент США № 2857821. Transportable environmental test facility / K.R. Reuther, S.A. Nolan, R.W. Squires, M.N. Maskill, M.W. Talley. – 1996.
229. Патент США № 3704137. Essential oil composition and method of preparing the same / E.E Beck. – 1972.
230. Патент США № 2856291. Preparation of solid flavoring compositions / Th.H. Schultz. – 1975.
231. Патент США № 3041018. Aircraft adapted for vertical take-off and landing / Th.W. Brooke-Smith. – 1979.
232. Патент США № 2809895. Solid flavoring composition and method of preparing the same / H.E Swisher. – 1974.
233. Zuidam, N. J. Encapsulation Technologies for Active Food Ingredients and Food Processing / N. J. Zuidam, V. A. Nedovic // Springer Science. – 2010. – V. 5. – P. 81-89.
234. Jackson, L.S. Microencapsulation and the food industry / L.S. Jackson, K. Lee // Lebensmittel-Wissenschaft Technologie. – 1991-01-01.
235. Патент РФ № 2427591. Способ получения ароматического полиэфиркетона / А.М. Хараев, Р.Ч. Бажева. – 2011.
236. Патент РФ № 2470956. Способ получения порошка капсулированного полимерного материала и устройство для его реализации / Ю.Е. Польский, С.А. Михайлов, М.П. Данилаев, М.В. Ефимов. – 2012.
237. Патент РФ № 2414483. Мелкозернистый порошок полиариленэфиркетона / А. Рихтер, П. Крайдлер, Х. Реннерс, В. Кристоф, Х. Темме, К. Бирхаус. – 2011.
238. Беев А.А. Ароматические полиэфирсы как полупродукты для микрокапсулирования в 3D-печати / А.А. Беев, С.Ю. Хаширова, Д.А. Беева // Новые полимерные композиционные материалы. Сб. статей XIV междунар. науч.-практич. конф. «Микитаевские чтения». – Нальчик, 2018. – С. 25-30.

239. Патент РФ № 2684329С1. Ароматические полиэфирэфиркетоны, сополиэфирэфиркетоны и способ их капсулирования / А.А. Беев, С.Ю. Хаширова, В.А. Гучинов, А.Л. Слонов. – 2019.
240. Патент РФ № 2670441. Способ получения капсулированного ароматического огнестойкого полиэфирэфиркетона / А.А. Беев, С.Ю. Хаширова, Дж. А.Беева, А.А. Жанситов. – Оpubл. 23.10.2018 г. – Бюл. № 30.
241. Патент РФ № 2691409. Способ получения термостойких ароматических полиэфирэфир- и сополиэфирэфиркетонов с улучшенными физико-механическими характеристиками / А.А. Беев, С.Ю. Хаширова, В.А. Гучинов, А.Л. Слонов. – Оpubл. 13.06.2019 г. – Бюл. № 17.
242. Варшавский, В.Я. Углеродные волокна / В.Я. Варшавский. – М.: ФГУП ПИК ВИНТИ, 2005. – 500 с.
243. Симамура, С. Углеродные волокна / С. Симамура // М.: Мир, 1987. – 278 с.
244. Chua, C.K. IN Rapid Prototyping: Principles and Applications / C.K. Chua, K.F. Leong, C.S. Lim. – 2010. – 455 p.
245. Постников, П.С. Синтез структурированных композитов для аддитивных технологий / П.С. Постников, П.В. Петунин, О.А. Гусельникова, Б.М. Прохоренко // Высокие технологии в современной науке и технике: сборник научных трудов IV Международной научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов, г. Томск, 21-24 апреля 2015 г. – Томск: Изд-во ТПУ, 2015. – С. 262-266.
246. Бейдер, Э.Я. Аппретирование углеродных волокон-наполнителей термопластичных карбопластиков / Э.Я. Бейдер, Г.Н. Петрова, М.И. Дыкун // Труды ВИАМ. – 2014. – № 10 (03). – С. 3-12.
247. Петрова, Г.Н. Разработка и исследование аппретирующих составов для термопластичных углепластиков / Г.Н. Петрова, Э.Я. Бейдер // Труды ВИАМ. – 2016. – № 12 (48). – С. 65-73.
248. Беев, А.А. Исследование процессов аппретирования углеродных волокон различных марок олигомерами и полимерами различного химиче-

- ского строения / А.А. Беев, С.Ю. Хаширова, В.А. Гучинов, Д.А. Беева, М.В. Макоева, М.У. Шокумова // Новые полимерные композиционные материалы - Сб. статей XIV междунар. науч.-практич. конф. «Микитаевские чтения». – Нальчик, 2019. – С. 76-81.
249. Беев, А.А. Угленаполненные полимерные композиты на основе высоко-температурного термопластичного связующего / А.А. Беев, Д.А. Беева, И.В. Мусов, Е.В. Ржевская, С.Ю. Хаширова // Химические волокна. – 2018. – № 6. – С. 66-68.
250. Патент РФ № 2741505. Полиэфирэфиркетонный углеволокнистый композит и способ его получения / А.А. Беев, С.Ю. Хаширова, А.Л. Слонов, И.В. Мусов, Дж.А. Беева, М.У. Шокумова. – Оpubл. 26.01.2021 г. – Бюлл. № 13.
251. Лось, Д.М. Применение полимерных материалов для изделий медицинского назначения / Д.М. Лось, В.М. Шаповалов, С.В. Зотов // Проблемы здоровья и экологии. – 2020. – № 2 (64). – С. 5-13.
252. Ortega-Martínez, J. Polyetheretherketone (PEEK) as a medical and dental material: a literature review / J. Ortega-Martínez, M. Farré-Lladós, J. Cano-Batalla, J. Cabratosa-Termes // Med. Res. Arch. – 2017. – V. 5. – P. 1-7.
253. Tekin, S. Evaluation of the use of PEEK material in implant-supported fixed restorations by finite element analysis / S. Tekin, Y. Değer, F. Demirci // Niger. J. Clin. Pract. 2019. – V. 22. – P. 1252-1258.