

Синтез и свойства галогенсодержащих ненасыщенных полиариленэфиров Synthesis and properties of halogen-containing unsaturated polyarylene ethers

*А.М. ХАРАЕВ, Р.Ч. БАЖЕВА, Д.А. АЛАКАЕВА,
М.А. ЯЛХОРОВЕВА, М.М. ПАРЧИЕВА, Э.А. БАЖЕВА*

*A.M. KHARAEV, R.CH. BAZHEVA, D.A. ALAKAEVA,
M.A. YALHOROEVA, M.M. PARCHIEVA, E.A. BAZHEVA*

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, КБР, г. Нальчик, Россия

Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov, KBR, Nalchik, Russia

am_charaev@mail.ru

В работе представлены результаты синтеза простых ароматических сополиэфиркетона и сополиэфирсульфона с использованием мономеров 1,1-дихлор-2,2-ди-4[4' {1'1'-дихлор-2'-(4''-оксифенил)этиленил}-феноксифенил]этилена и 1,1-дихлор-2,2-ди-4[4' {1'1'-дихлор-2'-(4''-окси-3'',5''-дибромфенил)этиленил}2',6'-дибромфеноксифенил]этилена.

Сополиэфиры получены высокотемпературной поликонденсацией по механизму нуклеофильного замещения в N,N-диметилацетамиде. Изучены строение, структура и основные свойства синтезированных сополиэфиров. Состав и строение полимерных материалов подтверждено ИК-спектроскопией, рентгеноструктурным анализом, дифференциальной сканирующей калориметрией. Показано, что сополиариленэфиркетон и сополиариленэфирсульфон аморфны, хорошо растворимы в алифатических и амидных растворителях, обладают хорошей влагостойкостью, хорошими термо- и огнестойкостью. Высокие механические характеристики позволяют рекомендовать данные полиариленэфиркетон и сополиариленэфирсульфон в качестве термостойких конструкционных полимерных материалов.

Ключевые слова: сополиариленэфиркетон, сополиариленэфирсульфон 4,4'-дифтордифенилкетон, 4,4'-дихлордифенилсульфон, дихлорэтиленовая группа, N,N-диметилацетамид, высокотемпературная поликонденсация

The paper presents the results of the synthesis of simple aromatic copolyether ketone and copolyether sulfone using the monomers 1,1-dichloro-2,2-di-4[4' {1'1'-dichloro-2'-(4''-oxyphenyl)ethylene}-phenoxyphenyl]ethylene and 1,1-dichloro-2,2-di-4[4' {1'1'-dichloro-2'-(4''-oxy-3'',5''-dibromophenyl)ethylene}2',6'-dibromophenoxyphenyl]ethylene. The copolyethers were obtained by high-temperature polycondensation according to the mechanism of nucleophilic substitution in N,N-dimethylacetamide. The structure, structure and main properties of the synthesized copolyethers were studied. The composition and structure of the polymeric materials were confirmed by IR spectroscopy, X-ray diffraction analysis, and differential scanning calorimetry. It is shown that copolyarylene ether ketone and copolyarylene ether sulfone are amorphous, well soluble in aliphatic and amide solvents, have good moisture resistance, good heat and fire resistance. High mechanical characteristics allow us to recommend these polyarylene ether ketone and copolyarylene ether sulfone as heat-resistant structural polymeric materials.

Keywords: copolyarylene ether ketone, copolyarylene ether sulfone 4,4'-difluorodiphenyl ketone, 4,4'-dichlorodiphenyl sulfone, dichloroethylene group, N,N-dimethylacetamide, high-temperature polycondensation

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-01-17-20

Введение

Полиариленэфиркетоны (ПАЭК) и полиариленэфирсульфоны (ПАЭС) выделяются среди полимерных материалов благодаря своим уникальным физико-механическим и теплофизическим свойствам. Так, ПАЭК обладают высокой устойчивостью к воздействию температуры, отличными электрофизическими характеристиками, а также высокой износостойкостью и стойкостью к гидролизу. Эти материалы также демонстрируют минимальное дымообразование при горении и радиационную стойкость. По многим из этих показателей ПАЭК значительно превосходят другие термопласты, обеспечивая защиту от воздействия кислот, щелочей, алифатических и ароматических растворителей, а также обеспечивая хорошее сопротивление сдвигу и ползучести [1–10].

ПАЭС имеют аморфную структуру, характеризуются высокими показателями термических, механических и электрических характеристик, что обычно характерно для полимеров кристаллической структуры. Они стабильны при нагревании на воздухе до 400°C. Быстрое разложение начинается при 460–500°C как на воздухе, так и в среде аргона и в вакууме. Одним из наиболее ценных свойств класса ПАЭС является хорошее сопротивление ползучести, особенно при высоких температурах. При комнатной температуре в пределах 1000 ч нагружения характеристики ползучести полисульфонов значительно лучше, чем у других конст-

рукционных термопластов. Длительная прочность их при высоких температурах также выше, чем у других термопластов.

ПАЭС устойчивы к радиации, термодеструкции, как в инертной среде, так и в атмосфере воздуха; стойки в кислых и щелочных средах, растворах солей, спиртов, алифатических углеводородов, масел, эфиров, смазок; однако в хлорированных углеводородах и амидных растворителях они растворяются. Указанные свойства ПАЭС делают их незаменимыми в электротехнике, химической промышленности, автомобилестроении. Из-за гидролитической стойкости, стерилизуемости и нетоксичности их широко применяют в медицине [11–15].

Наблюдаемый рост потребления трудногорючих полимеров в таких областях, как электротехника, авиа-, судо- и автомобилестроение, открывает новые перспективы для создания инновационных полимеров с пониженной горючестью. Одной из тенденций в решении проблемы снижения горючести полимеров является использование галогенсодержащих мономеров. Также для повышения огнестойкости полимеров можно рассмотреть следующие подходы: увеличение термостойкости, снижение содержания горючих компонентов, затруднение доступа кислорода путем образования большого количества негорючих газов и предотвращение цепной реакции горения за счет стабилизации свободных радикалов. Все эти требования в значительной степени выполняются ПАЭС и ПАЭК.

Однако постоянно растущие области использования полимеров требуют сочетания взаимоисключающих свойств, которого невозможно достичь для гомополимеров. Вследствие этого возрастает роль полимерных «гибридов» и методов их получения. Одним из наиболее интересных путей в этом направлении является создание новых высокомолекулярных соединений, в которых оригинальным образом могут сочетаться свойства фрагментов различных классов полимеров. Возможность сочетания неограниченного количества различных макромолекул позволяет синтезировать множество разнообразных сополимеров, изменяя в широких пределах термические, механические и другие свойства [16–22].

В данной работе представлены результаты синтеза и изучения свойств солиариленафторкетона (со-ПАЭК) и сополиариленафторсульфона (со-ПАЭС) на основе эквимольной смеси мономеров 1,1-дихлор-2,2-ди-(4'-(1'-дихлор-2'-(4''-оксифенил)этиленил)феноксифенил)этилена и 1,1-дихлор-2,2-ди-(4'-(1'-дихлор-2'-(4''-окси-3'',5''-дибромфенил)этиленил)2',6'-дибромфеноксифенил)этилена. Синтез исходных мономеров осуществляли по методикам, описанным в патентах [23, 24].

Экспериментальная часть

Полимеры получали высокотемпературной поликонденсацией в среде N,N-диметилацетамида (ДМАА), в качестве азеотропобразователя использовали толуол при одновременной загрузке всех исходных компонентов. Для превращения бисфенолов в бисфеноляты применяли K_2CO_3 . Избыток карбоната по отношению к бисфенолам составлял 30 моль.%, концентрация раствора по бисфенолу – 0,6 моль/л, продолжительность реакции при 170–180°C – 6 ч. Для получения со-ПАЭК использован 4,4'-дифтордифенилкетон, в случае со-ПАЭС – 4,4'-дихлордифенилсульфон.

Полученные ПАЭК и ПАЭС имели структуру, указанную на схеме 1.

Исследование молекулярно-массового распределения (полидисперсности) полимеров проводили методом турбидиметрического титрования на приборе ФЭК-56М. В качестве растворителя использовали хлороформ, осадителя – изопропиловый спирт, концентрация раствора – 0,05 г/дл.

ИК-спектральные исследования проводили на ИК-спектрометре SPECTRUM TWO (фирмы PerkinElmer, США) в диапазоне от 4000 до 450 cm^{-1} с использованием порошкообразных образцов. Режим работы прибора: разрешение – 4 cm^{-1} число сканов – 10. Образцы перед измерением прессовали в таблетку, матрицей которой являлся высушенный при 200°C бромид калия (2 мг образца и 298 мг KBr).

Термогравиметрический анализ осуществляли в диапазоне от 30 до 750°C на приборе TGA 4000 (фирмы PerkinElmer) со скоростью нагрева 5°C/мин, в атмосфере воздуха с использованием навески образца, равной 25 мг.

Фазовые переходы изучали на дифференциальном сканирующем калориметре PerkinElmer DSC4000 при скорости нагревания 5°C/мин в атмосфере воздуха.

Исследование химической стойкости полимеров проводили на пленочных образцах в виде диска диаметром 5 см согласно ГОСТ 12020-2018 «Методы определения стойкости к действию химических сред». Образцы выдерживали в агрессивных средах при 20°C. Взвешивание образцов проводили через каждые 24 часа.

Образцы для испытаний механических характеристик были получены методом литья под давлением на термопластавтомате SZS-20 (Haitai Machinery, Китай) при температуре материального цилиндра 390–400°C, температуре формы 150–170°C.

Прочность при растяжении, прочность при разрыве, предел текучести при растяжении и относительное удлинение при разрыве определяли на стандартизированных образцах в виде лопаток длиной 75 мм, шириной рабочей части 5 мм, толщиной 2 мм, на универсальной испытательной машине Gotech Testing Machine GT-TCS 2000 (Тайвань) в соответствии с ГОСТ 11262-2017. Испытательная машина обеспечивала скорость растяжения образца $(1,0 \pm 0,5)\%$ в минуту и измерение модуля упругости при растяжении ($E_{\text{раст}}$) с погрешностью не более 0,002 мм. За результат испытания принимали среднее арифметическое значение не менее пяти определений.

Горючесть по методу кислородного индекса (КИ) определяли по ГОСТ 12.1.044-2018 «Пожаровзрывоопасность веществ и материалов».

Обсуждение результатов

На спектрах ПАЭК и ПАЭС обнаружены характерные полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям: простых эфирных связей $Ar-O-Ar$ – в области 1270–1230 cm^{-1} ; связей $C_{\text{аром}}-H$ – в области ≈ 3030 cm^{-1} ; бензольного кольца – в областях 1600–1575, 1590–1575, 1525–1475 и 1465–1440 cm^{-1} ; карбонильной группы между ароматическими кольцами 1600–1675 cm^{-1} ; группы $Ar_2-C=CCl_2$ – в области 980 cm^{-1} , группы $C-Br$ – в области 600–500 cm^{-1} , деформационным колебаниям связи $C_{\text{аром}}-H$ в области 900–690 cm^{-1} ; сульфо-группы в области 1350–1300 и 1170–1120 cm^{-1} . Отсутствуют полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям гидроксильной группы в области 3600–3300 cm^{-1} .

Оба полимера по результатам рентгеноструктурного анализа и результатам дифференциальной сканирующей калориметрии являются аморфными. Хорошо растворимы в хлорированных алифатических углеводородах, в ДМАА, ДМСО, ДМФА.

Методом флуоресцентного анализа показано наличие атомов галогенов в структурах ПАЭС и ПАЭК и серы в структуре ПАЭС.

Известно, что большинство ароматических полиэфиров устойчивы в минеральных и органических кислотах, за исключением концентрированной серной кислоты, в разбавленных растворах щелочей и некоторых окислителях. Химическую стойкость полимеров можно повысить уменьшением концентрации доступных химически нестойких связей путем введения в макромолекулы заместителей, затрудняющих подход компонентов агрессивной среды к химически нестойким связям или заменой этих связей на более химически стойкие. В этом плане наличие в синтезированных со-ПАЭС и со-ПАЭК относительно стойких сульфоновых и кетонных групп в совокупности с устойчивыми дихлорэтиленовыми группами и объемными атомами брома должно способствовать повышению химической стойкости.

Испытание образцов синтезированных со-ПАЭС и со-ПАЭК показало, что они обладают достаточно высокой химической стойкостью. При испытании в концентрированных минеральных кислотах происходит небольшое набухание, в NaOH (10%) сначала идет набухание, затем снижение массы. Исследования показали, что

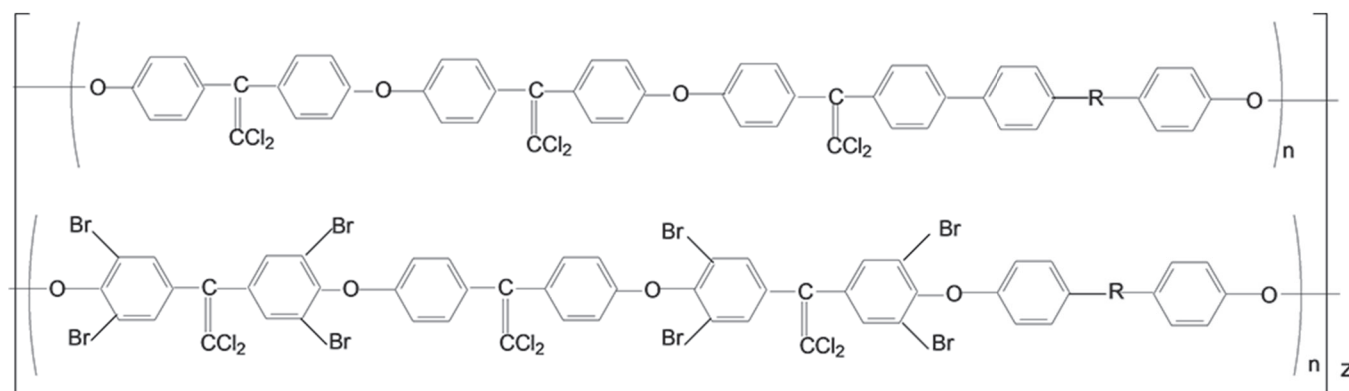


Схема 1. R: $-SO_2-$ в случае получения со-ПАЭС; $-CO_2-$ в случае получения со-ПАЭК.

потеря массы со-ПАЭС через 168 часов экспозиции в NaOH (10%) составила 0,55%, для со-ПАЭК – 0,29%. Следует отметить, что в ходе экспозиции пленки образцов длительное время сохраняют свою целостность, а значения приведенной вязкости растворов со-ПАЭС и со-ПАЭК в хлороформе изменяются незначительно. Данный факт свидетельствует о том, что процесс деструкции данных полимеров происходит только с поверхности образца (табл. 1).

Таблица 1. Изменение массы образцов от времени эксплуатации в агрессивных средах.

Полимеры	Время экспозиции, ч	Изменение массы образца, %		
		HCl (36,5%)	H ₂ SO ₄ (30%)	NaOH (10%)
Со-ПАЭС	24	0,19	0,23	0,12
	48	0,28	0,29	0,28
	168	0,36	0,45	–0,55
Со-ПАЭК	24	0,17	0,12	0,20
	48	0,18	0,21	0,35
	168	0,35	0,59	–0,29

Синтезированные со-ПАЭС и со-ПАЭК обладают высокой термоокислительной стойкостью (табл. 2). Так, например, температуры начала деструкции со-ПАЭС и со-ПАЭК в пределах 400–410°C, а потеря 50%-ной массы у полимеров наблюдается при температурах выше 550°C.

Таблица 2. Данные термогравиметрического анализа и значения кислородного индекса полиэфиров.

Полиэфир	T _c , °C	Температура потери массы, °C			Содержание атомов галогена, % масс.		КИ, %
		2%	10%	50%	Cl	Br	
Со-ПАЭС	205	405	480	560	16,30	24,49	43,0
Со-ПАЭК	210	400	475	570	16,53	24,83	42,0

Данные полимеры обладают хорошей теплостойкостью. Температура стеклования для со-ПАЭС составляет 205°C, для со-ПАЭК – 210°C. Значения температуры стеклования данных полимеров выше, чем у промышленных полисульфонов и полиэфиркетонов.

Как видно из таблицы 2, значения кислородного индекса связаны с содержанием атомов галогена, особенно атомов брома, в макромолекулах синтезированных со-ПАЭС и со-ПАЭК, и составляют 43% и 42%, соответственно.

Синтезированные со-ПАЭК и со-ПАЭС обладают высокими механическими характеристиками (табл. 3).

Таблица 3. Механические свойства со-ПАЭК и со-ПАЭС.

Со-полимеры	σ _p , МПа	σ _{усл.} , МПа	ε _p , %	E _{раст.} , ГПа	E _{изгиб.} , ГПа
Со-ПАЭК	93	72	15	3,2	3,4
Со-ПАЭС	95	85	17	3,4	3,5

Высокие значения механических характеристик, высокая огнестойкость, хорошая хемостойкость дают основание отнести данные полиэфирсы к конструкционным полимерным материалам специального назначения.

Заключение

Таким образом, в результате проведения анализа литературных данных и патентных исследований было выявлено, что технологические процессы синтеза теплостойких функциональных конструкционных ароматических полиэфиров с использованием высокоэффективных методов поликонденсации в растворе, являющиеся объектом разработки, соответствуют общемировому техническому уровню и конкурентоспособны.

С учетом потребностей народного хозяйства в различных полимерных материалах с определенными свойствами получены новые сополиэфирсы, содержащие простые эфирные, сульфоновые и кетонные группы с высокими деформационно-прочностными характеристиками, тепло-, термо-, огне- и химстойкостью, которые могут найти применение в различных областях техники в качестве конструкционных и пленочных материалов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00370.

Литература

- Shukla D., Negi Y., Uppadhyaya J.S., Kumar V. Synthesis and Modification of Poly(etherether ketone) and their Properties: A Review / Polymer Reviews. 2018. V. 52. P. 189–228. <https://doi.org/10.1080/15583724.2012.668151>.
- Алексеев В.М., Гуреньков В.М. Особенности синтеза полиэфирэфиркетона методом нуклеофильного замещения. // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31, №11 (192). С. 11–13.
- Smith K.J., Towle I.D., Moloney M.G. Spherical, particulate poly(etherketoneketone) by a Friedel Crafts dispersion polymerization // RSC Advances. 2016. V. 6. P. 13809–13819. <https://doi.org/10.1039/C5RA25253A>.
- Кирич Б.С., Лонский С.Л., Петрова Г.Н., Сорокин А.Е. Материалы для 3D-печати на основе полиэфирэфиркетонов // Труды ВИАМ. 2019. N4 (76). С. 21–29. DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-4-21-29.
- Гуреньков В.М., Горшков В.О., Чеботарев В.П. и др. Сравнительный анализ свойств полиэфирэфиркетона отечественного и зарубежного производства // Авиационные материалы и технологии. 2019. N3 (56). С. 41–47. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-41-47.
- Окшина О.В. Перспективы использования полиэфиркетона в качестве полиэфирной смолы для пропитки стекловолокна // Решетневские чтения. 2018. Т. 1. С. 158–159.
- Ляшенко Е.Ю., Яковлева К.А., Андреева Т.И., Прудскова Т.Н., Кравченко Т.П., Горбунова И.Ю., Давидьянц Н.Г. Композиционные материалы на основе полиэфирэфиркетона. Пластические массы. 2023. №1(1–2). С. 11–13. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2023-1-2-11-13>.
- Хараев А.М., Бажева Р.Ч. Полиэфиркетон: синтез, структура, свойства, применение (обзор) // Пластические массы. 2013. №8. С. 13–19. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2018-7-8-15-23>.
- Хараев А.М., Бажева Р.Ч. Полиэфиркетон: синтез, свойства, применение (обзор). Пластические массы. 2018. №7–8. С. 15–23. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2018-7-8-15-23>.
- Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Лукожев Р.В., Инаркиева З.И., Барокова Е.Б. Синтез и свойства полиарилэфиркетонов на основе некоторых производных хлораля // Пластические массы. 2014. №5–6. С. 24–28.
- Зенитова Л.А. Полисульфон как функциональный полимерный материал и его производство // Международный научно-исследовательский журнал. 2012. №6 (6). URL: <https://research-journal.org/archive/6-6-2012-november/polisulfon-kak-funkcionalnyj-polimernyj-material-i-ego-proizvodstvo> (дата обращения: 04.09.2024).
- Штейнберг Е.М., Сергеева Е.А., Зенитова Л.А., Абдуллин И.Ш. Применение и производство полисульфона. Обзор. // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15, №20. С. 168–171.
- Баранов А.Б., Пексимов О.Е., Прудскова Т.Н., Андреева Т.И., Симонов-Емельянов И.Д., Шембель Н.Л. Исследование технологических характеристик материалов на основе полисульфона // Тонкие химические технологии. 2016. Т. 11, №5. С. 87–90. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-4-39-44>.
- Пексимов О.Е., Балабанова В.А., Динзбург И.Л., Казаков С.И. Термостойкие конструкционные термопласты – полисульфоны марки ПСФ-190, UDEL P-1700. Теплофизические, диэлектрические, физико-механические свойства в широком диапазоне температур и скоростей испытаний // Пластические массы. 2013. №11. С. 20–21.
- Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Парчиева М.М., Ялхороева М.А., Инаркиева З.И., Конгапшев А.А. Ароматические полиэфирсульфоны с улучшенными физико-механическими показателями. // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2020. №11. С. 44–48. DOI: 10.31044/1994-6260-2020-0-11-44-48.
- Wang Y., Wang P., Xu Q., Yan T., Cai M. Synthesis and properties of novel copolymers of poly(ether ketone biphenylketone ether ketone) and poly(etherketonesulfone amide) // Polymer Research. 2014. V. 21. P. 1–8. DOI: 10.1007/s10965-014-0533-1.
- Kharaev A.M., Bazheva R.C., Inarkieva Z.I. and et al. Aromatic Copolyetheretherketones // Polymer Science. Series D. 2024. V.17. №2. P. 392–396. <https://doi.org/10.1134/S1995421224700655>.

18. Sultygova Z.Kh., Inarkieva Z.I., Kharaev A.M., Bazheva R.Ch., Parchieva M.M. Synthesis of aromatic polyethersulfones. *Key Engineering Materials*. 2020. T. 869. С. 15–20. DOI:10.4028/www.scientific.net KEM.869.15.
 19. Chen M., Zhou W., Yan T., Cai M. Synthesis and properties of novel poly(aryletherketone)s containing both 2,6-naphthylene and 1,4-naphthylene units // *High Performance Polymers*. 2014. V. 26. P. 230–239. DOI: 10.1177/0954008313507962.
 20. Xie X. Synthesis and properties of novel copolymers of poly(etherketone ether ketone ketone) and poly(ether ketone ketone ether ketone ketone) containing 1,4-naphthylene moieties // *Polymer engineering and science*. 2016. P. 566–572. DOI:10.1002/pen.24281.
 21. Kharaev A.M., Shaov A.K., Bazheva R.Ch. Properties of block polyetheretherketones // *Polymer Science. Series D*. 2022. V. 15. N2. P. 255–259. DOI:10.1134/S1995421222020083.
 22. Kharaev A., Oshroeva R., Bazheva R., Sakhtueva L., Kumykov V., Zaikov G. Synthesis and properties of halogen containing simple and complex block copolyethers // *Chemistry and Chemical Technology*. 2017. T. 11. N2. P. 166–170. DOI:10.23939/chcht11.02.166.
 23. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Хараева Р.А., Бесланеева З.Л., Бегиева М.Б. Синтез и свойства ненасыщенных блок-сополиэфиркетонов. *Пластические массы*. 2024. №1. С. 27–30. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2024-01-27-30>.
 24. Патент N 2401826 Российская Федерация, МПК C07C 39/19 (2006.01), C07C 43/29 (2006.01), C07C 43/275 (2006.01), C07C 43/285 (2006.01), C08G 65/42 (2006.01). Мономер для поликонденсации: N 2008151868/04: заявл. 25.12.2008; опубл. 20.10.2010.
 25. Патент N 2413713 Российская Федерация, МПК C07C 39/19 (2006.01). Мономер для поликонденсации: № 2009101579/04: заявл. 19.01.2009; опубл. 10.03.2011.
-