

Влияние бисфенолов при синтезе суперконструкционных термопластов различного строения

The effect of bisphenols in the synthesis of superengineering thermoplastics of various structures

Т.И. АНДРЕЕВА¹, Т.Н. ПРУДСКОВА¹, В.М. ГУРЕНЬКОВ¹,
В.А. САГОМОНОВА², Л.В. ЧУРСОВА², И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ³

T.I. ANDREEVA¹, T.N. PRUDSKOVA¹, V.M. GURENKOV¹,
V.A. SAGOMONOVA², L.V. CHURSOVA², I.D. SIMONOV-EMEL'YANOV³

¹ Акционерное общество «Институт пластмасс им. Г.С. Петрова», Москва, Россия

² Акционерное общество «Препрег – современные композиционные материалы», Москва, Россия

³ МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова), Москва, Россия

¹ G.S. Petrov Institute of Plastics JSC, Moscow, Russia

² Prepreg – Modern Composite Materials JSC, Moscow, Russia

³ MIREA – Russian Technological University (Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, Russia

v.sagomonova@umatex.ru

В работе приведены результаты исследования по применению бисфенолов А и АF в качестве мономеров для синтеза суперконструкционных термопластов – полиэфирэфиркетона и полиарилсульфона. Определены температура стеклования, теплофизические, механические свойства и термостойкость термопластичных полимеров, синтезированных на основе указанных мономеров. По результатам проведенных исследований определены оптимальные для синтеза суперконструкционных термопластов компоненты.

Ключевые слова: суперконструкционный термопласт, полиэфирэфиркетон, полиарилсульфон, синтез, поликонденсация, мономер, бисфенол А, бисфенол АF, плавление, кристаллизация, ДСК, температура стеклования, механические свойства

The results of a study on the use of bisphenols A and AF as monomers for the synthesis of superengineering thermoplastics – polyetheretherketone and polyarylsulfone – are presented. The glass transition temperature, thermophysical, mechanical properties, and heat resistance of thermoplastic polymers synthesized on the basis of these monomers have been determined. Based on the results of the studies, the optimal components for the synthesis of superengineering thermoplastics have been determined.

Keywords: high performance engineering thermoplastics, poly(ether ether ketone), polyarylsulfone, synthesis, polycondensation, monomer, bisphenol A, bisphenol AF, melting, crystallization, DSC, glass temperature, mechanical properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-06-27-31

В настоящее время в ряде ключевых отраслей промышленности – авиакосмической, автомобиле- и машиностроении, электронике и электротехнике, медицине – наблюдается бурный рост потребления композиционных материалов на основе различных волокон и термопластичных связующих. Термопласты нового поколения, в частности, полиарилсульфоны (ПАСУ) и полиэфирэфиркетон (ПЭЭК), применяются в качестве матриц для таких материалов благодаря уникальному комплексу свойств, в первую очередь, благодаря их повышенным прочностным характеристикам и термостойкости [1–4].

Объединяет указанные суперконструкционные полимеры не только повышенная рабочая температура, радиационная стойкость и гидролитическая стабильность, но и возможность унификации технологии их синтеза и изготовления в едином технологическом цикле [5–11].

В научной литературе описаны различные способы синтеза полиэфирэфиркетона: электрофильное замещение по Фриделю–Крафтсу, нуклеофильное замещение дифтор- или дихлоркетонов в различных растворителях, сопряженная полимеризация с использованием никелевого катализатора, синтез посредством удаления объемного заместителя из растворимого аморфного пре-полимера, полимеризация циклических олигомеров ПЭЭК с раскрытием цикла [12]. Однако известно, что нуклеофильный способ синтеза полиэфирэфиркетона является наиболее перспективным с точки зрения экологической составляющей и безопасности при производстве, причем наибольший интерес с точки зрения производственной реализации представляет гетерополиконденсация гидрохинона и 4,4'-дифторбензофенона [13].

Именно такой способ реализован на единственном в России опытно-промышленном производстве ПЭЭК в АО «Институт пластмасс им. Г.С. Петрова» [13, 14].

Немаловажной проблемой также является разработка новых способов получения полиэфиров для снижения себестоимости конечного продукта за счет использования различных экономически эффективных мономеров. Например, известно, что при введении в основную цепь полиэфиркетонов (ПЭК) различных групп, можно получить обширный ассортимент полимерных материалов с широким спектром физико-механических свойств. Так, в свое время получили широкое развитие исследования в области кардовых ПЭК [15].

В указанной работе [15] показано, что наиболее перспективным методом получения полиэфиркетонов является поликонденсация бисфенолятов с 4,4'-дигалогензамещенными производными бисфенона. Однако во многих случаях предлагаемые новые методы синтеза полиэфиркетонов не приводят к желаемым результатам и требуют дальнейшего развития и совершенствования. В связи с этим особый интерес представляет получение научных знаний о влиянии условий синтеза и строения суперконструкционных термопластов на их функциональные свойства, в том числе характеризующие процесс плавления и кристаллизации полимера, что крайне важно при получении слоистых пластиков на его основе. Например, исследователи из School of Materials Engineering and Birck nanotechnology center (Purdue University, США) в работе [16] установили связь между соотношением компонентов для синтеза ПЭКК и комплексом его теплофизических свойств, параметрами

кристаллической структуры, температурами стеклования и плавления и т.д.

В работе [17] установлено влияние на молекулярную массу (ММ) и приведенную вязкость полиарилсульфонов (ПАСУ) условий поликонденсации (продолжительность, температура, тип растворителя, соотношение реагентов и монофункциональный реагент, ограничивающий рост полимерной цепи и регулирующий не только ММ, но и тип концевых групп).

Исследования комплекса свойств (температуры плавления, стеклования, термостойкости и приведенной вязкости) порошкообразных полиэфирэфиркетонов и сополиэфирэфиркетонов, синтезированных из диолов различного химического строения, были проведены представителями Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова (КБГУ) [18].

По аналогии с вышеупомянутой статьей, авторы работы [12] также отмечают особое значение возможности сочетания в ПАСУ растворимости и кристаллической структуры. Добиться этого можно модификацией ПЭЭК, по сути представляющей собой поликонденсацию различных «нестандартных» компонентов для его синтеза, например, 2,5-диметоксифенилгидрохинона со стехиометрическим количеством 4,4'-дифторбензофенона; 1,1-бис(4-гидроксифенил)-1-фенилэтана, гидрохинона, дифторбензофенона или фторсодержащих бисфенолов и дифторбензофенона. Использование указанных компонентов позволяет получить высокомолекулярный растворимый продукт, либо полукристаллический полимер, растворимый во многих органических растворителях с приведенной вязкостью от 0,14 до 1,09 дл/г, или полимер, содержащий боковые фторфенольные группы, с повышенными температурой стеклования и термической стабильностью, хорошо растворимый в стандартных растворителях при комнатной температуре.

Цель данного исследования – изучить влияние бисфенола А и бисфенола АФ, вводимых на стадии синтеза суперконструкционных термопластов полиэфирэфиркетона и полиарилсульфона, на термодинамические, теплофизические, реологические и физико-механические свойства указанных полимеров.

Настоящая публикация подготовлена по результатам научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ, выполненных в рамках соглашений о предоставлении субсидии от 28.08.2023 № 075-11-2023-051 и от 27.02.2025 № 075-11-2025-002 при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования являлись экспериментальные образцы суперконструкционных термопластов – ПЭЭК и ПАСУ.

Схемы получения ПЭЭК посредством поликонденсации гидрохинона с 4,4'-дифтордибензилкетоном в среде высококипящего растворителя дифенилсульфона в присутствии карбонатов натрия и калия в качестве щелочного агента и процессов синтеза с использованием в качестве реагентов дифторбензофенона, гидрохинона и различных количеств бисфенола А или АФ приведены на рис. 1 (а) и (б), (в) соответственно. Применение для указанных целей бисфенолов объясняется их доступностью и хорошей реакционной способностью.

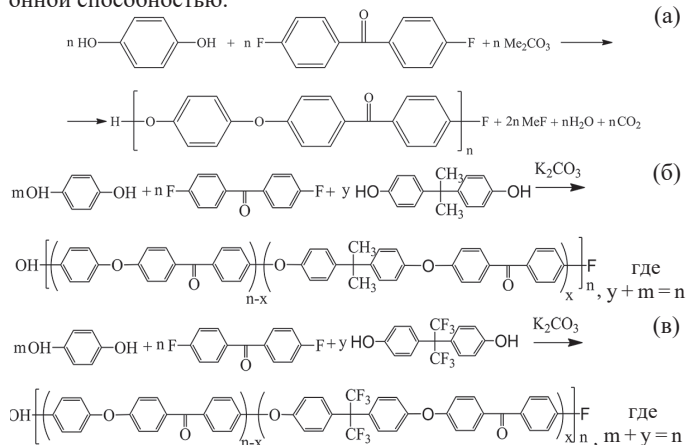


Рис. 1. Схемы получения полимеров на основе гидрохинона, дифторбензофенона и бисфенолов А и F: ПАСУ-ГХ (а), ПАСУ-БА (б), ПАСУ-БАФ (в).

На рис. 2 приведена схема синтеза полиарилсульфона с использованием в качестве реагентов 4,4'-дихлордибензилсульфона и 4,4'-диоксидибензилсульфона (а) или бисфенола АФ (б). Реакцию проводят в среде дифенилсульфона в присутствии щелочного агента, в качестве которого применяют углекислые калий и натрий.

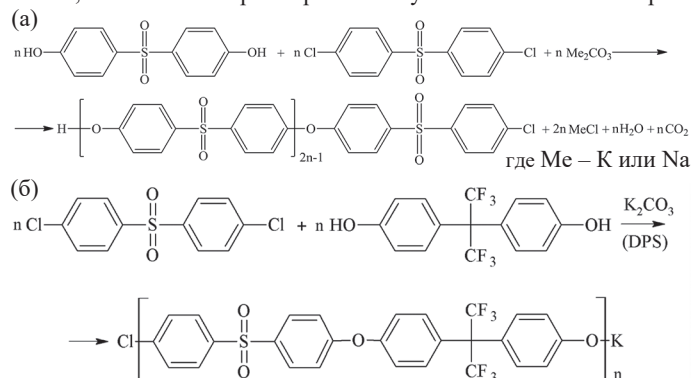


Рис. 2. Схемы получения полимеров: ПАСУ (а), ПСФ-БАФ (б).

Маркировка экспериментальных образцов суперконструкционных термопластов и компоненты для их синтеза приведены в табл. 1.

Температуру стеклования (T_g) определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии по ГОСТ Р 55135-2012 «Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Часть 2. Определение температуры стеклования». Температуры кристаллизации и плавления определяли в соответствии с ГОСТ Р 56724-2015 «Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Часть 3. Определение температуры и энтальпии плавления и кристаллизации». Исследования выполняли на дифференциально-сканирующем калориметре DSC 8500 фирмы PerkinElmer. Температуру плавления синтезированных полимеров определяли при втором нагреве, т.к. на тепловые эффекты фазовых переходов кристаллизующихся полимеров значительное влияние оказывает их термическая предыстория.

Термостойкость полимеров оценивали методом термогравиметрического анализа (ТГА) по ГОСТ 56721-2015 на термогравиметрическом анализаторе PerkinElmer STA 6000 (PerkinElmer Inc., США).

Механические свойства полимеров – предел текучести при растяжении, прочность и относительное удлинение при разрыве, модуль упругости при растяжении – определяли в соответствии с ГОСТ 11262-2017 «Пластмассы. Метод испытания на растяжение» и ГОСТ 9550-81 «Методы определения модуля упругости при растяжении, сжатии и изгибе» соответственно. Испытания проводили на разрывной машине марки Z020 фирмы Zwick/Roell (Zwick GmbH & Co. KG, Германия). Образцы для испытаний представляли собой лопатки тип 1А по ГОСТ 11262, отлитые из исследуемых полимеров.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Как видно из представленной на рис. 3 термограммы, температура стеклования экспериментального образца ПАСУ-ГХ по данным ДСК составляет 143°C, что соответствует показателям импортных аналогов, например, Victrex 150G [19]. Следует также отметить, что на первом нагреве образца ПАСУ-ГХ наблюдается тепловой эффект холодной кристаллизации при температуре 175°C, в связи с чем здесь и при последующих испытаниях температуру плавления полимеров определяли при втором нагреве, как уже было указано выше.

В табл. 2 приведены значения T_g и теплофизические свойства экспериментальных образцов ПАСУ-БА при различном содержании бисфенола А.

Как видно из представленных в таблице 2 и на рис. 3–5 данных термограмм ДСК, повышение содержания бисфенола А приводит к незначительному (на 4–6°C) росту температуры стеклования, но при этом значительно понижает (с 344°C до 280°C) температуру плавления экспериментальных образцов полимера ПАСУ-БА, что может негативным образом сказаться на эксплуатационных свойствах конечных материалов на основе суперконструкционных термопластов. Таким образом, на фоне стабильных термодинамических свойств происходит изменение теплофизичес-

Таблица 1. Реагенты для синтеза суперконструкционных термопластов и маркировка экспериментальных образцов полимеров.

ПЭЭК			ПАСУ	
Маркировка образцов				
ПАЭК-ГХ	ПАЭК-БА	ПАЭК-БАФ	ПАСУ	ПСФ-БАФ
Реагенты				
гидрохинон, дифторбензофенон	гидрохинон, дифторбензофенон, бисфенол А (10 и 30 мольн.%)	гидрохинон, дифторбензофенон, бисфенол АФ (5, 10 и 20 мольн.%)	4,4'-дихлордифенилсульфон, 4,4'-диоксидифенилсульфон	4,4'-дихлордифенилсульфон, бисфенол АФ

ких характеристик, что может быть связано с изменением кристаллической структуры материала. Также следует отметить, что при увеличении содержания бисфенола А до 30 мольн.% при охлаждении не происходит образование кристаллической фазы, что, вероятно, объясняется стерическими эффектами, возникающими из-за использования мономера, содержащего объемные группы.

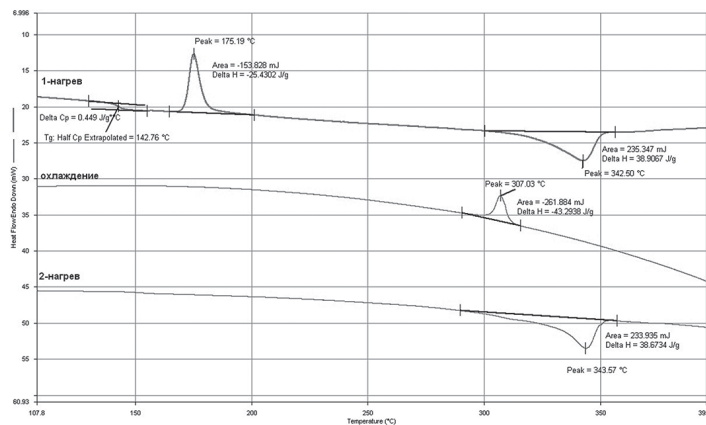


Рис. 3. Термограмма ДСК экспериментального образца ПАЭК-ГХ.

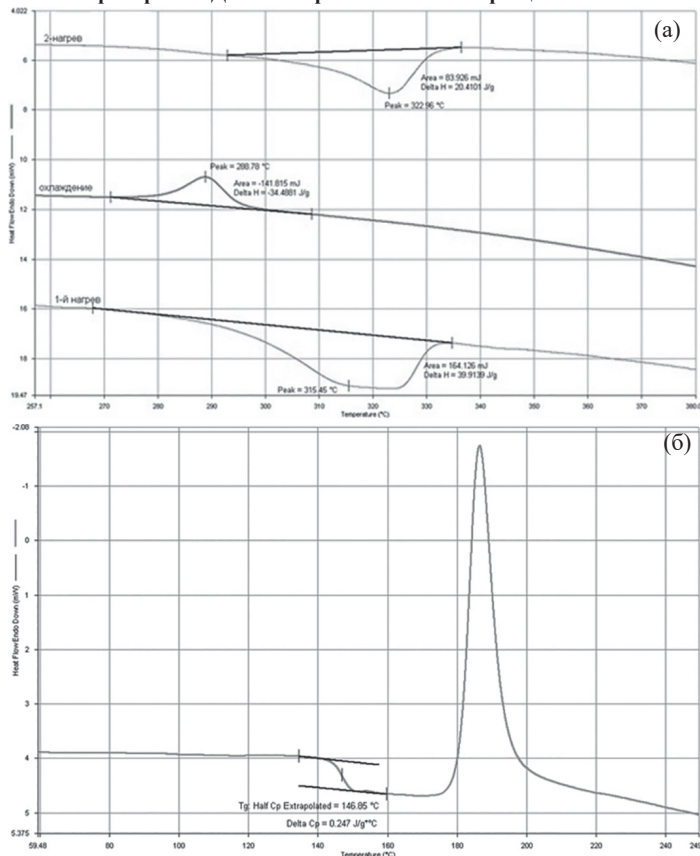


Рис. 4. Термограммы ДСК экспериментальных образцов ПАЭК-БА с содержанием бисфенола А 10 мольн.%: плавление и кристаллизация (а), стеклование (б).

Для исследования влияния бисфенола АФ на свойства суперконструкционного термопласта типа ПЭЭК, в отличие от первого эксперимента, были скорректированы количества данного компонента и выбраны три его концентрации – 5, 10 и 20 мольн.%. Результаты определения термодинамических и теплофизических свойств экспериментальных образцов ПАЭК-БАФ приведены в табл. 3 и на рис. 6–8.

Таблица 2. Теплофизические и термодинамические свойства экспериментальных образцов ПАЭК-БА в зависимости от содержания бисфенола А.

Количество бисфенола А, мольн. %	Температура стеклования, °С	Температура плавления кристаллической фазы, °С	Температура кристаллизации, °С
0	143	344	307
10	147	323	289
30	149	280	–

Таблица 3. Теплофизические и термодинамические свойства экспериментальных образцов ПАЭК-БАФ в зависимости от содержания бисфенола АФ.

Количество бисфенола АФ, мольн. %	Температура стеклования, °С	Температура плавления кристаллической фазы, °С	Температура кристаллизации, °С
0	143	344	307
5	149	327	292
10	147	313	244
20	153	–	–

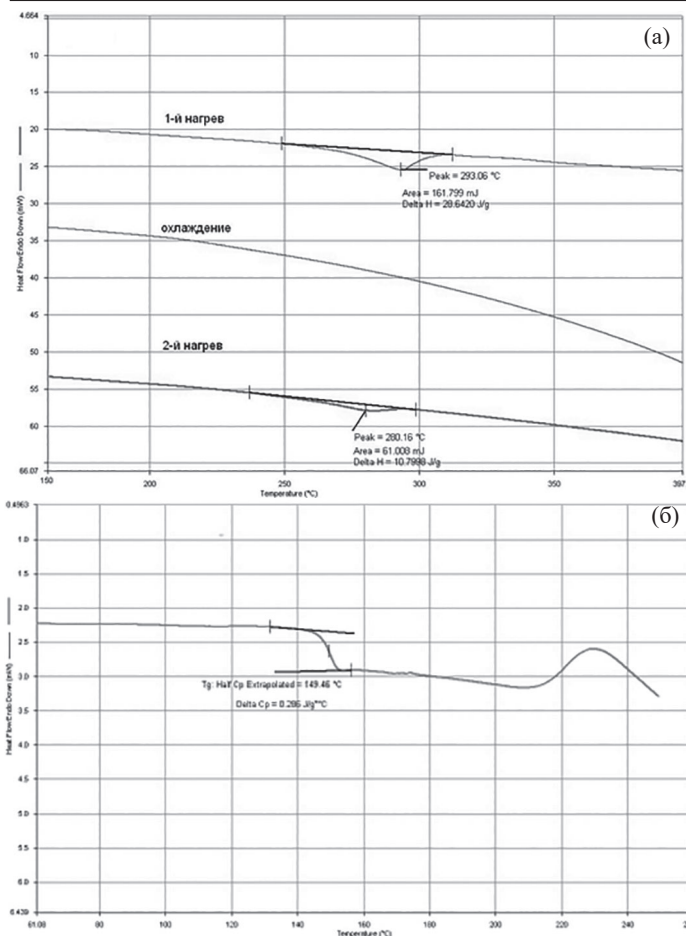


Рис. 5. Термограммы ДСК ПАЭК-БА с содержанием бисфенола-А 30 мольн.%: плавление и кристаллизация (а), стеклование (б).

Как видно из представленных в табл. 3 и на рис. 6–8 данных термограмм ДСК, введение бисфенола АФ оказывает заметное влияние на температуры плавления и кристаллизации полимера: при повышении содержания третьего компонента наблюдается понижение указанных температур. Однако, как и в предыдущем

случае, введение бисфенола AF не оказывает значительного влияния на температуру стеклования (отличается на 4–10°C), но при этом не имеет четкой прямой зависимости от его содержания.

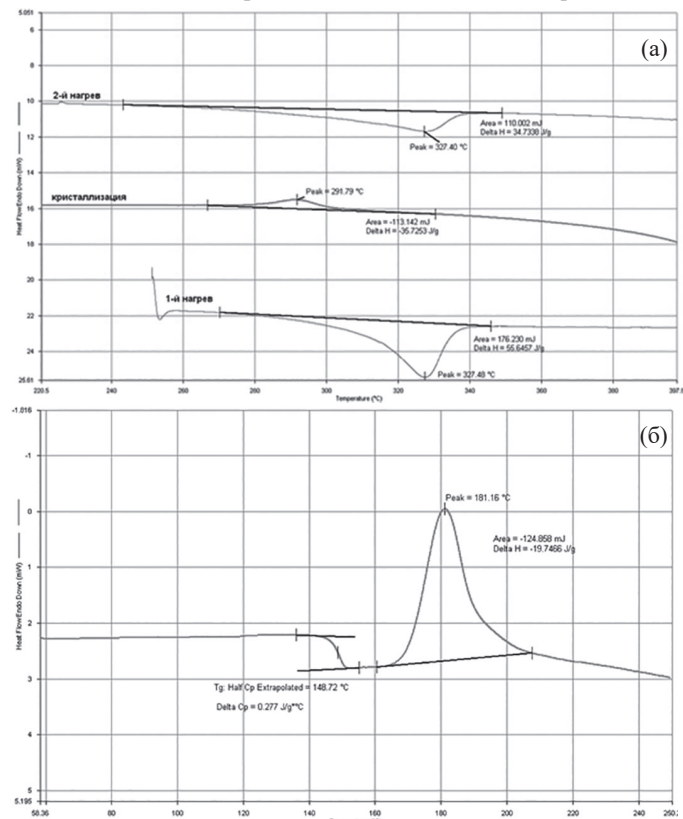


Рис. 6. Термограммы ДСК экспериментальных образцов ПАЭК–БАФ с содержанием бисфенола AF 5 мольн.%. (а), плавление и кристаллизация (а), стеклование (б).

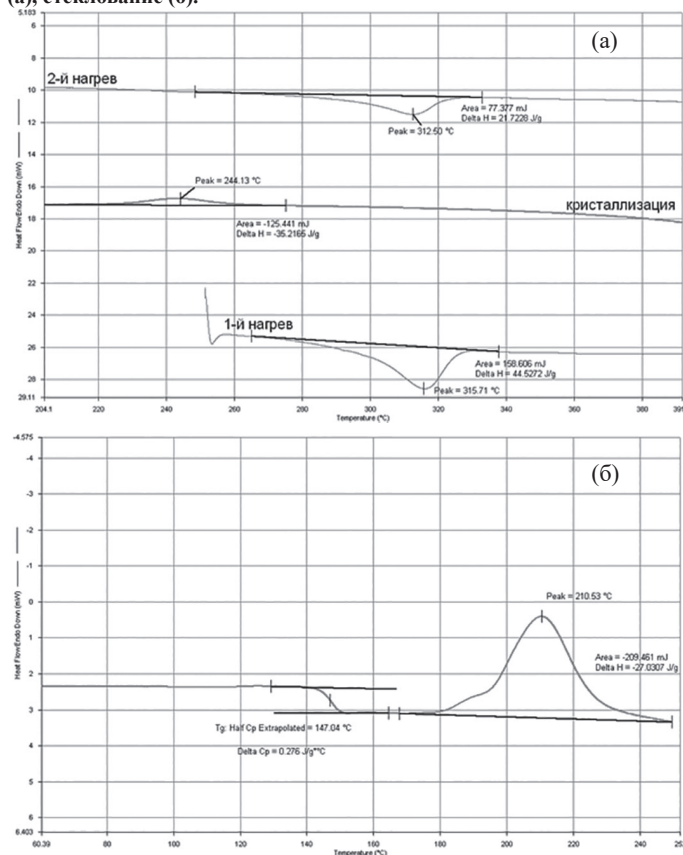


Рис. 7. Термограммы ДСК экспериментальных образцов ПАЭК–БАФ с содержанием бисфенола AF 10 мольн.%. (а), плавление и кристаллизация (а), стеклование (б).

Здесь также следует отметить, что исчезновение кристаллической фазы в полимере происходит при введении уже 20 мольн.% бисфенола AF, причиной чего также с большой долей вероятности являются стерические эффекты.

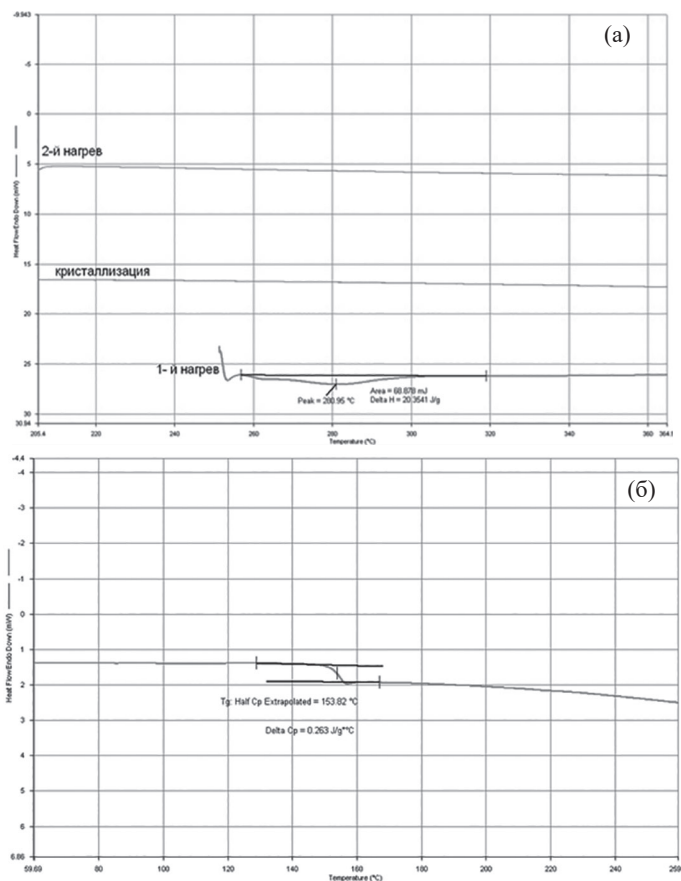


Рис. 8. Термограммы ДСК экспериментальных образцов ПАЭК–БАФ с 20% мольн. содержанием бисфенола AF: плавление и кристаллизация (а), стеклование (б).

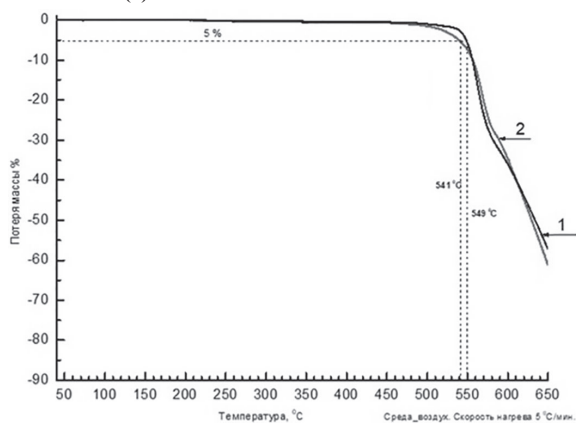


Рис. 9. Сравнительный термогравиметрический анализ экспериментальных образцов ПАЭК–ГХ (1) и ПАЭК–БАФ с содержанием бисфенола AF 5 мольн. % (2).

Поскольку экспериментальные образцы ПАЭК–БАФ с содержанием бисфенола AF 5 мольн.% по температурам плавления и кристаллизации превосходят образцы ПАЭК–БА, они были использованы для определения термостойкости с целью дальнейшего установления влияния третьего компонента на свойства полимеров. Результаты термогравиметрического анализа экспериментальных образцов ПАЭК–БАФ и ПАЭК–ГХ приведены на рис. 9.

Таблица 4. Результаты определения механических характеристик образцов ПАЭК–ГХ и ПАЭК–БАФ (с содержанием бисфенола AF 5 мольн.%).

Образец для испытаний	Предел текучести при растяжении, МПа	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Модуль упругости при растяжении, МПа
ПАЭК–ГХ	100 ± 2	83 ± 2	16 ± 2	3840 ± 70
ПАЭК–БАФ	96 ± 2	86 ± 2	24 ± 2	3850 ± 70

По результатам проведенных исследований, приведенным на рис. 9, установлено, что по температурам потерь 5% от массы образца ПАЭК–ГХ и ПАЭК–БАФ имеют близкие значения (549°C и 541°C соответственно). Таким образом, полученные результаты

свидетельствуют о возможности проведения дальнейших исследований механических свойств образцов данного полимера.

Результаты определения прочностных свойств при растяжении экспериментальных образцов ПАЭК-ГХ и ПАЭК-БАФ приведены в табл. 4.

Как следует из представленных в табл. 4 данных, введение третьего компонента при синтезе практически не оказывает влияния на его предел текучести, модуль упругости при растяжении и прочность при разрыве, но незначительно повышает относительное удлинение при разрыве.

Таким образом, проанализировав полученные результаты исследований – отсутствие повышения термостойкости конечного полимера и его механических свойств, значительное снижение температуры плавления и исчезновение кристаллической фазы, можно сделать вывод, что использование бисфенола А и бисфенола АФ для синтеза нецелесообразно.

Аналогичные исследования были проведены для установления влияния бисфенола АФ на свойства полиарилсульфона. Результаты определения температуры стеклования экспериментальных образцов ПАСУ и ПСФ–БАФ методом ДСК приведены на рис. 10.

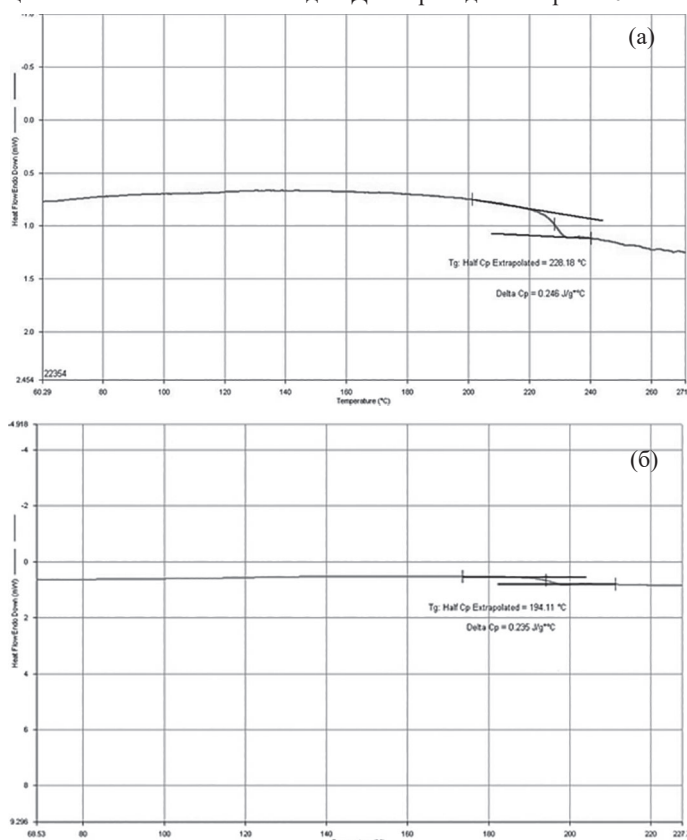


Рис. 10. Термограммы ДСК экспериментальных образцов полиарилсульфона: ПАСУ (а) и ПСФ-АФ (б).

Как видно из представленных термограмм ДСК, замена сомономера 4,4'-диоксифенилсульфона на бисфенол АФ приводит к снижению температуры стеклования на 34°C. Вероятно, этот эффект обусловлен увеличением молекулярной подвижности сегмента цепи ПСФ–БАФ.

Выводы

Установлено, что снижение содержания гидрохинона за счет введения бисфенола А или бисфенола АФ в качестве третьего мономера при синтезе в количествах до 30 и 20 мольн.% соответственно практически не оказывает влияния на температуру стеклования конечного полимера, но приводит к значительному снижению его температур плавления и кристаллизации вплоть до исчезновения кристаллической фазы.

Введение бисфенола АФ в качестве третьего компонента в количестве 5 мольн.% при синтезе оказывает крайне незначительное влияние на термостойкость конечного полимера и практически не изменяет его механические свойства.

Использование для синтеза полиарилсульфона в качестве мономера бисфенола АФ вместо 4,4'-диоксифенилсульфона снижает температуру стеклования полимера на 34°C.

Литература

- Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я. Конструкционные материалы на основе армированных термопластов // Российский химический журнал. 2010. Т. 54, №1. С. 34–40. EDN: MBCGAX.
- Giraud Isabelle, Sophie Franceschi, Emile Perez, Colette Lacabanne, Éric Dantras. Influence of new thermoplastic sizing agents on the mechanical behavior of poly(ether ketone ketone)/carbon fiber composites // Journal of Applied Polymer Science. 2015. N132. PP. 57–73. DOI:10.1002/app.42550.
- Cortes L.Q., Lonjon A., Dantras É., Lacabanne C. High-performance thermoplastic composites poly(ether ketone ketone)/silver nanowires: Morphological, mechanical and electrical properties // Journal of Non-crystalline Solids. 2014. N391. PP. 106–111. DOI:10.1016/j.jnoncrysol.2014.03.016.
- Davim J.P. et al. Machinability study on polyetheretherketone (PEEK) unreinforced and reinforced (GF30) for applications in structural components // Composite Structures. 2003. V. 62. N1. PP. 67–73. DOI:10.1016/S0263-8223(03)00085-0
- Саламов А.Х., Микитаев А.К., Беев А.А., Беева Д.А., Кумышева Ю.А. Полиэфирэфиркетоны (ПЭЭК) как представители ароматических полиарилкетонов // Фундаментальные исследования. 2016. №1 (ч. 1). С. 63–66. EDN: VKAKWL.
- Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия. 2006. 624 с. ISBN 5-93913-104-2.
- Salazkin S.N., Shaposhnikova V.V. Poly(arylene ether ketones): Thermostable, Heat Resistant, and Chemostable Thermoplastics and Prospects for Designing Various Materials on Their Basis // Polymer Science, Series C. 2020. V. 62. PP. 111–123. DOI:10.1134/S1811238220020125.
- Mullins M.J., Woo E.P. The synthesis and properties of poly(aromatic ketones) // Polymer Reviews. 1987. N27. PP. 313–341. DOI:10.1080/07366578708081918.
- Милицкова Е. А., Артемов С. В. Ароматические полисульфоны, поли(эфир)кетоны, полифениленоксиды и полисульфиды. М.: НИИТЭХИМ, 1990. 103 с.
- 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. EDN: PJEYCP.
- Зенитова Л.А., Штейнберг Е.М. Полисульфон как функциональный полимерный материал и его производство // Международный научно-исследовательский журнал. 2012. №6 (6). URL: <https://research-journal.org/archive/7-6-2012-november/polysulfon-kak-funkcionalnyj-polimernyj-material-i-ego-proizvodstvo> (дата обращения 02.04.2025).
- Shukla D., Negi Y. S., Uppadhyaya J.S., Kumar V. Synthesis and Modification of Poly(ether ether ketone) and their Properties: A Review // Polymer Reviews. 2012. 52:2. P. 189–228. <http://dx.doi.org/10.1080/15583724/2012.668151>.
- Фитерман С.И., Шарафутдинов Э.Р., Онегов Н.А., Руднев Н.А. Обзор свойств и способов получения полиэфирэфиркетона // Нефтегазовое дело. 2024. №2. С. 167–194. <https://dx.doi.org/10.17122/ogbus-2024-2-167-194>.
- Патент №2673242 Российской Федерация, МПК C08G 65/40 (2018.08). Способ получения полиэфирэфиркетона; №2018123326, заявл. 27.06.2018; опубл. 23.11.2018 / Гуреньков В.М., Чеботарев В.П., Прудскова Т.Н., Андреева Т.И.; заявитель Акционерное общество «Институт пластмасс имени Г.С. Петрова». – 13 с.
- Хараев А.М., Бажева Р.С. Полиэфирэфиркетоны: Синтез, свойства, применение (обзор) // Пластические массы. 2018. №7–8. С. 15–22. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2018-7-8-15-23>.
- Li C., Strachan A., Prediction of PEKK properties related to crystallization by molecular dynamics simulations with a united-atom model // Polymer. 2019. doi:10.1016/j.polymer.2019.04.053.
- Шапошникова В.В. Синтез полиарилэфиркетонов с заданным комплексом ценных свойств. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук, специальность 02.00.06. М.: ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН. 2013. 49 с.
- Беев А.А., Хаширова С.Ю., Беева Д.А., Шокумова М.У., Жанситов А.А. и др. Порошкообразные ароматические полиэфирэфиркетоны и сополиэфирэфиркетоны // Пластические массы. 2022. №7–8. С. 6–9. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2022-7-8-6-9>.
- Technical Data Sheet Victrex PEEK Polymer 150G (дата обращения 02.04.2025).