

## Синтез и свойства сополимеров на основе полиэфирэфиркетона с регулируемой степенью кристалличности

### Synthesis and properties of polyetheretherketone-based copolymers with controlled degree of crystallinity

А.А. ЖАНСИТОВ<sup>1</sup>, К.Т. ШАХМУРЗОВА<sup>1</sup>, Ж.И. КУРДАНОВА<sup>1</sup>, М.У. ШОКУМОВА<sup>1</sup>,

А.Х. ОРАЗАЕВ<sup>1</sup>, И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ<sup>2</sup>, С.Ю. ХАШИРОВА<sup>1</sup>

A.A. ZHANSITOV<sup>1</sup>, K.T. SHAKHMURZOVA<sup>1</sup>, ZH.I. KURDANOVA<sup>1</sup>, M.U. SHOKUMOVA<sup>1</sup>,

A.KH. ORAZAEV<sup>1</sup>, I.D. SIMONOV-YEMELYANOV<sup>2</sup>, S.YU. KHASHIROVA<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия

<sup>2</sup> «МИРЭА – Российский технологический университет» (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва, Россия

<sup>1</sup> Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov, Nalchik, Russia

<sup>2</sup> "MIREA – Russian Technological University" (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, Russia

azamat-z@mail.ru

Методом нуклеофильной поликонденсации синтезированы сополимеры на основе полиэфирэфиркетона (ПЭЭК) с введением 4,4'-дихлордифенилсульфона (ДХДФС) в качестве сомономера в количестве 5, 10 и 15 мол.%. Исследовано влияние концентрации карбоната калия и температуры синтеза на кинетику поликонденсации сополимеров. Методом ИК-спектроскопии подтверждена структура полученных сополимеров. Методами дифференциально-сканирующей калориметрии изучено влияние количества ДХДФС и молекулярной массы на такие характеристики сополимеров, как степень кристалличности, температуры стеклования, плавления и кристаллизации. Показано, что варьирование содержания ДХДФС позволяет контролируемо изменять степень кристалличности сополимеров, что открывает возможности для целенаправленного регулирования технологических и эксплуатационных свойств.

**Ключевые слова:** полиэфирэфиркетон, сополимеры, 4,4'-дихлордифенилсульфон, степень кристалличности, показатель текучести расплава, поликонденсация, 3D-печать

Copolymers based on polyetheretherketone (PEEK) were synthesized by nucleophilic polycondensation with the introduction of 4,4'-dichlorodiphenylsulfone (DCDPS) as a comonomer in amounts of 5, 10, and 15 mol%. The effect of potassium carbonate concentration and synthesis temperature on the polycondensation kinetics of copolymers was investigated. The structure of the obtained copolymers has been confirmed by IR spectroscopy. The effect of the amount of DCDPS and the molecular weight on such characteristics of copolymers as the degree of crystallinity, glass transition, melting, and crystallization temperatures has been studied using differential scanning calorimetry. It has been shown that varying the content of DCDPS allows for a controlled change in the degree of crystallinity of the copolymers, which opens up opportunities for targeted regulation of their technological and operational properties.

**Keywords:** polyetheretherketone, copolymers, 4,4'-dichlorodiphenylsulfone, degree of crystallinity, melt flow index, polycondensation, 3D printing

DOI: 10.35164/0554-2901-2026-02-13-16

#### Введение

Полиэфирэфиркетон (ПЭЭК) занимает все более значимое место в высокотехнологичных отраслях промышленности. Благодаря уникальному сочетанию эксплуатационных характеристик – исключительной термической стабильности (длительной работе при температурах до 250°C), высокой химической стойкости к агрессивным средам и превосходным механическим свойствам – этот высокоэффективный термопластичный полимер находит всё более широкое применение в аэрокосмической, автомобильной, медицинской промышленности, робототехнике и других передовых производственных секторах [1–4]. Однако традиционные методы обработки ПЭЭК сопряжены со значительными трудностями: сложность механической обработки, длительные производственные циклы и существенные потери материала. Эти факторы препятствуют реализации эффективного и гибкого производства, ориентированного на индивидуальные потребности.

Моделирование методом послойного нанесения расплавленной нити (FDM), широко известное как 3D-печать, открыло качественно

новые возможности для переработки высокоэффективных полимерных материалов [5, 6]. Технология 3D-печати обеспечивает высокую гибкость проектирования, быструю обработку и низкие производственные затраты, демонстрируя значительный потенциал в изготовлении сложных трехмерных структур. Сочетание превосходных свойств ПЭЭК с преимуществами аддитивного производства позволяет преодолеть ограничения традиционных методов изготовления, открывая перспективный путь для быстрого прототипирования и производства сложных деталей по индивидуальному заказу. В связи с этим данный подход рассматривается как ключевая стратегия для расширения областей применения ПЭЭК.

Большинство современных систем 3D-печати методом FDM основаны на применении коммерческих марок полиэфирэфиркетона, таких как Victrex PEEK 450 G [7, 8] и Victrex PEEK 150 G [9]. Следует отметить, что указанные марки ПЭЭК были оптимизированы для традиционных методов переработки полимеров, таких как литье под давлением, экструзия и т.д. Их молекулярно-массовое распределение, реологические характеристики и кинетика кристаллизации

не адаптированы к специфике аддитивных технологий. В результате экспериментальных исследований было установлено, что применение данных материалов в процессах 3D-печати приводит к ряду существенных технологических проблем [10–13]: короблению изделий вследствие неравномерного охлаждения, формированию значительных остаточных термических напряжений и недостаточной адгезии между слоями. Причиной указанных дефектов является сочетание высокой степени кристалличности ПЭЭК и значительного температурного градиента между расплавом (около 400°C) и подложкой, что обуславливает неравномерную усадку материала в процессе послойного формирования изделия.

В исследованиях [14, 15] было изучено влияние температуры сопла на возникновение деформации коробления при 3D-печати изделий из ПЭЭК. Установлено, что нагрев рабочей платформы до температуры стеклования полимера способствует существенному повышению прочности межслойного сцепления расплава, что эффективно препятствует образованию деформаций коробления. В работе [16] авторы исследовали влияние температуры рабочей камеры и температуры экструзии на формирование дефектов в изделиях. Показано, что контроль температуры камеры позволяет регулировать скорость охлаждения материала, обеспечивая равномерную кристаллизацию по всему объему изделия, что приводит к значительному снижению коробления и межслойного расслоения.

Таким образом, преобладающая часть современных исследований направлена на оптимизацию технологических параметров процесса печати для достижения требуемой степени кристалличности и контролируемой морфологии структуры. В то же время альтернативная стратегия, базирующаяся на направленной модификации молекулярной архитектуры ПЭЭК с целью снижения кристалличности и оптимизации реологического поведения расплава, представляет собой малоизученное, но перспективное направление для повышения качества аддитивного производства. Ключевым способом достижения такой модификации является введение сомономерных звеньев в макромолекулярную цепь, что нарушает ее конформационную регулярность и обеспечивает контролируемое снижение степени кристалличности [17, 18].

Целью данной работы является синтез сополимеров ПЭЭК с сульфоновыми фрагментами и исследование влияния состава полученных сополимеров на реологические и теплофизические свойства.

#### Объекты и методы исследования

Для синтеза сополиэфирэфиркетонов (СПЭЭК) применяли дифенилсульфон (ДФС) 99,9% степени чистоты (Shandong Zhishang Chemical Co, Ltd, Китай), 4,4'-дифторбензофенон (ДФБФ) 99,94% степени чистоты (Shandong Zhishang Chemical Co, Ltd, Китай), гидрохинон (ГХ) 99,99% степени чистоты (Shandong Zhishang Chemical Co, Ltd, Китай), калий углекислый безводный ( $K_2CO_3$ ) квалификации ЧДА (ООО «НПО Химсинтез», Россия), натрий углекислый безводный ( $Na_2CO_3$ ) квалификации ХЧ (Михайловский завод химических реактивов, Россия), 4,4'-дихлордифенилсульфон (ДХДФС) ( $\geq 99,5\%$ ) (Hebei Jianxin Chemical Co., Ltd. Китай), ацетон квалификации ХЧ (АО «ЭКОС-1», Россия).

Синтез СПЭЭК проводили в реакционном сосуде, снабженном мешалкой, терморпарой, капилляром для подачи инертного газа, ловушкой Дина-Старка и обратным холодильником, при варьировании содержания ДХДФС (табл. 1) в присутствии натрия углекислого и калия углекислого в соотношении 0,2:0,8 в дифенилсульфоне в токе инертного газа с непрерывным перемешиванием при постепенном повышении температуры до 300–320°C. После 1–6 часов синтеза при заданной температуре реакционную смесь выгружали, охлаждали, и образовавшееся твердое вещество измельчали. Дифенилсульфон и неорганические соли последовательно удаляли промыванием горячим ацетоном (дважды), водой (семь раз) и ацетоном (дважды). Полученный полимерный порошок сушили при 120°C в вакуумном сушильном шкафу в течение 12 ч.

Анализ синтезированных полимеров методом дифференциальной сканирующей калориметрии проводили согласно ГОСТ Р 55134–2012 на приборе DSC 4000 фирмы PerkinElmer (США) в инертной среде в интервале температур от 30 до 370°C. Скорость сканирования составляла 10°C/мин. За результат анализа прини-

мали значения температуры стеклования и плавления, полученные при втором нагревании образца.

Таблица 1. Соотношения мономеров при синтезе сополимеров.

Образец	ДФБФ : ДХДФС
ПЭЭК	1 : 0
СПЭЭК-5	0,95 : 0,5
СПЭЭК-10	0,90 : 0,10
СПЭЭК-15	0,85 : 0,15

Исследование структуры полимеров проведено методом ИК-спектроскопии на ИК-спектрометре Spectrum Two (PerkinElmer, США) в диапазоне от 4000 до 450  $cm^{-1}$  со спектральным разрешением 0,4  $cm^{-1}$ .

Показатель текучести расплава (ПТР, ГОСТ 11645—2021) определяли на капиллярном вискозиметре ПТР Лаб-02 (ЛОИП, Россия) при температуре 380°C и нагрузке 5 кг, капилляр  $l/d = 8/2$ .

#### Обсуждение результатов

В настоящее время основным методом синтеза ароматических полиэфиркетонов является метод высокотемпературной поликонденсации по механизму нуклеофильного замещения дигалогенириленкетонов гидрохиноном в дифенилсульфоне при температуре 320°C в присутствии карбонатов щелочных металлов при эквивалентном соотношении, либо при его избытке 5 моль.% по отношению к ароматическому бисфенолу.

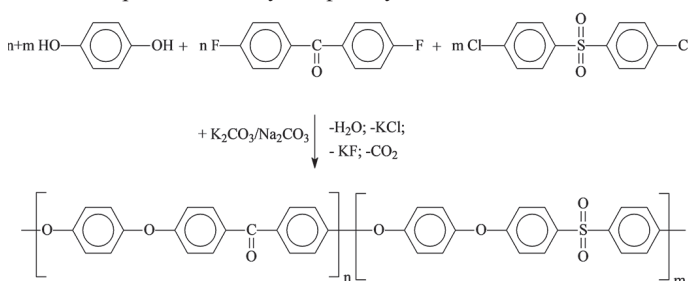


Рис. 1. Схема реакции синтеза ароматических полиэфиркетонов.

С целью изучения влияния концентрации карбоната калия на молекулярно-массовые характеристики сополимеров ПЭЭК, на примере сополимера, содержащего 5% ДХДФС (СПЭЭК-5), была проведена серия синтезов при температуре реакции 320°C с варьированием избытка карбоната калия по отношению к ГХ от 5% до 20%. Как видно из результатов, представленных на рис. 2, наблюдается четкая зависимость изменения значения ПТР от концентрации  $K_2CO_3$  в реакционной смеси.

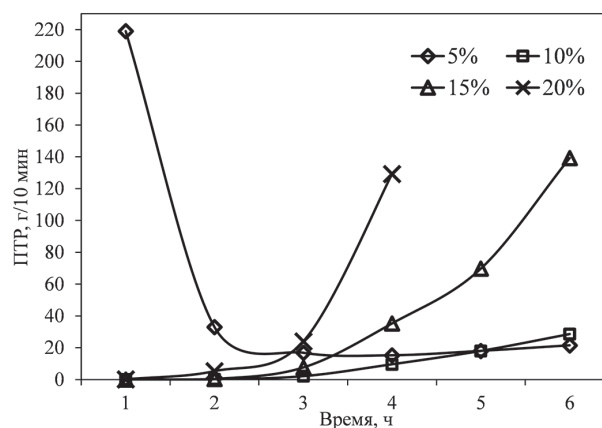


Рис. 2. Зависимость ПТР СПЭЭК-5 от избытка  $K_2CO_3$  и продолжительности синтеза.

При введении 5% избытка  $K_2CO_3$  наблюдается (рис. 2) постепенное увеличение молекулярной массы и, как следствие, снижение ПТР СПЭЭК-5 в первые три часа синтеза. Далее кривая выходит на плато.

При использовании карбоната калия в избытке от 10% до 20% по отношению к ароматическому бисфенолу наблюдается противоположный эффект. На первом часу синтеза синтезированные СПЭЭК-5 характеризуются низкими значениями ПТР, что обусловлено эффективной депротонизацией гидроксильных групп бис-

фенольного компонента с образованием высокорекреационных феноксид-анионов и последующим ускорением нуклеофильного ароматического замещения. Однако при увеличении продолжительности процесса до 6 часов фиксируется резкое возрастание ПТР вследствие активации деструктивных процессов. Мы связываем это с тем, что избыток сильного основания может инициировать гидролитическую деструкцию эфирных связей и нуклеофильную атаку кетонных групп, что приводит к перераспределению молекулярно-массового распределения со смещением в сторону меньших молекулярных масс. Таким образом, избыток карбоната калия играет двойную роль: на начальных стадиях он выступает эффективным активатором поликонденсации, однако при продолжительном воздействии инициирует деструкцию полимерной цепи.

Такая же картина наблюдается и в случае синтеза сополимера с содержанием 10% ДХДФС (СПЭЭК-10, рис. 3).

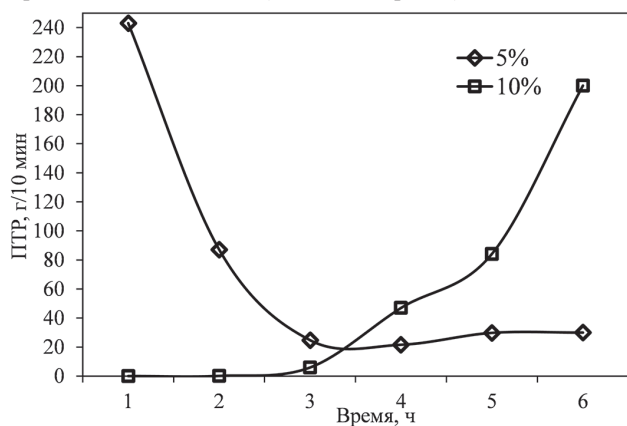


Рис. 3. Зависимость ПТР СПЭЭК-10 от избытка  $K_2CO_3$  и продолжительности синтеза.

В связи с тем, что избыток карбоната калия приводит к резкому набору молекулярной массы, представляло интерес изучить влияние снижения температуры синтеза на ПТР сополимеров. Ранее было показано [19], что снижение температуры синтеза ПЭЭК до  $300^\circ C$  приводит к снижению кинетики реакции и молекулярной массы полимера. На примере сополимера с 5% ДХДФС с избытком карбоната калия 20% были проведены синтезы при  $300^\circ C$ ,  $310^\circ C$  и  $320^\circ C$  (рис. 4).

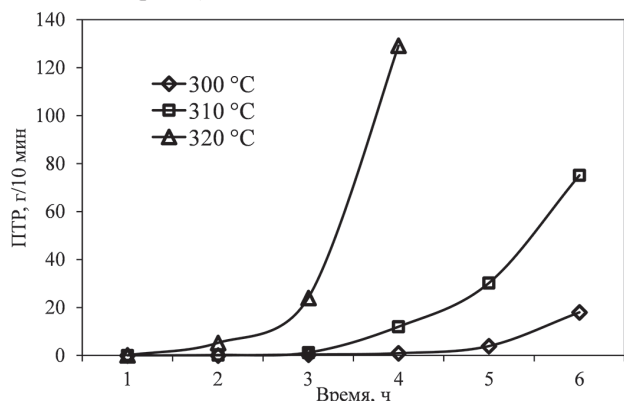


Рис. 4. Зависимость ПТР СПЭЭК-15 от температуры синтеза.

Анализ данных, приведенных на рис. 4, свидетельствует о существенном влиянии температурного режима на кинетику деструктивных процессов. Снижение температуры синтеза обеспечивает значительное замедление деструкции полимерной цепи, что проявляется в более плавном нарастании показателя текучести расплава во времени, при этом в первые часы синтеза ПТР по-прежнему имеет достаточно низкие значения.

Количественное сравнение полученных результатов демонстрирует выраженную температурную зависимость: для СПЭЭК-5, синтезированного при  $320^\circ C$ , значение ПТР достигает 129 г/10 мин уже на четвертом часу процесса, что указывает на интенсивную деструкцию макромолекул. В противоположность этому, снижение температуры до  $300^\circ C$  приводит к кардинальному изменению картины – даже после шести часов синтеза показатель ПТР не превышает 18 г/10 мин, что свидетельствует о существенном подавлении

деструктивных процессов. Столь значительное (более чем семи-кратное) различие в конечных значениях ПТР убедительно доказывает роль температурного фактора в обеспечении баланса между процессами роста цепи и её деструкцией.

Структура синтезированных сополимеров была подтверждена методом ИК-спектроскопии (рис. 5).

ИК-спектры СПЭЭК демонстрируют наличие всех характеристических полос, соответствующих данному полимеру. Скелетные колебания ароматических углерод-углеродных связей проявляются полосами с максимумами 1594 и  $1488\text{ см}^{-1}$ .

Интенсивная полоса поглощения в области  $1646\text{ см}^{-1}$  соответствует валентным колебаниям карбонильной группы  $-C=O$ , интенсивность которой закономерно снижается с повышением концентрации сомономера ДХДФС в структуре СПЭЭК. Характерный пик поглощения в области  $1072\text{ см}^{-1}$  обусловлен симметричными и асимметричными валентными колебаниями сульфоновой группы  $-SO_2$ , что подтверждает успешное включение ДХДФС в структуру сополимера.

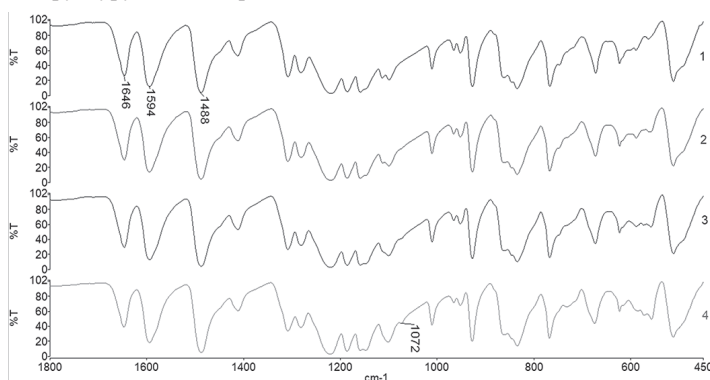


Рис. 5. ИК-спектры: 1 – ПЭЭК; 2 – СПЭЭК-5; 3 – СПЭЭК-10; 4 – СПЭЭК-15.

С целью изучения влияния процентного содержания ДХДФС на теплофизические свойства сополимеров проведены исследования методом дифференциально-сканирующей калориметрии. Как видно из результатов, представленных в табл. 2 и на рис. 6, с повышением содержания ДХДФС последовательно снижается температура плавления сополимеров, также наблюдается смещение экзотермического пика кристаллизации в сторону более низких температур. При этом наблюдается снижение и уменьшение площади пиков плавления и кристаллизации, что указывает на снижение степени кристалличности. Температура стеклования с увеличением содержания ДХДФС равномерно повышается от  $148,2^\circ C$  для гомополимера ПЭЭК до  $158,1^\circ C$  для СПЭЭК-15.

Таблица 2. Теплофизические и реологические свойства сополимеров.

Образец	ПТР, г/10 мин	$T_{ст}^\circ C$	$T_{пл}^\circ C$	$T_{кр}^\circ C$	$\chi, \%$
ПЭЭК	14,6	148,2	340,7	302,7	31,5
СПЭЭК-5	21,5	152,4	334,4	289,5	22,3
СПЭЭК-10	17,1	156,4	323,4	272,2	17,6
СПЭЭК-15	7,5	158,1	318,4	264,4	16,3

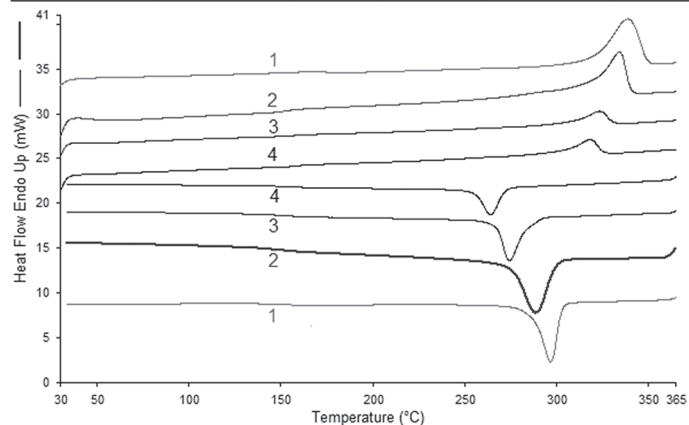


Рис. 6. ДСК кривые: 1 – ПЭЭК; 2 – СПЭЭК-5; 3 – СПЭЭК-10; 4 – СПЭЭК-15.

### Заключение

В рамках проведённого исследования изучено влияние избытка карбоната калия, температуры синтеза и концентрации сомомера (дихлордифенилсульфона) на термические и технологические характеристики синтезированных образцов СПЭЭК.

Установлено, что варьирование концентрации карбоната калия оказывает существенное влияние на текучесть расплава сополимера: повышение содержания карбоната приводит к закономерному снижению показателя текучести расплава (ПТР) образцов СПЭЭК на начальных стадиях поликонденсации, что связано с интенсификацией роста полимерной цепи и увеличением молекулярной массы. При этом с увеличением продолжительности синтеза наблюдается обратная тенденция – постепенное возрастание значений ПТР, вероятно, обусловленное процессами гидролитической деструкции макромолекул в щелочной среде при длительной высокотемпературной обработке.

Введение дихлордифенилсульфона в структуру полиэфирэфиркетона приводит к существенной модификации надмолекулярной организации полимера: отмечается значительное снижение степени кристалличности материала и уменьшение температуры плавления кристаллической фазы. Целенаправленное регулирование степени кристалличности и, как следствие, комплекса эксплуатационных свойств сополиэфирэфиркетониров расширяет перспективы использования полимеров данного класса в 3D-печати как методом FDM, так и селективного лазерного спекания, за счет снижения деформации и коробления и изделий в процессе 3D-печати.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-23-20234, <https://rscf.ru/project/25-23-20234/>.

### Литература

1. Drozdov A.D., deClaville Christiansen J. Thermo-mechanical behavior of poly(ether ether ketone): Experiments and modeling // *Polymers*. 2021. V. 13, N11. P. 1779. DOI: 10.3390/polym13111779.
2. Ozturk F., Cobanoglu M., Ece R.E. Recent advancements in thermoplastic composite materials in aerospace industry // *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. 2024. V. 37, N9. P. 3084–3116. DOI: 10.1177/08927057231222820.
3. Choudhury S.S., Pandey M., Bhattacharya S. Recent developments in surface modification of PEEK polymer for industrial applications: a critical review // *Reviews of Adhesion and Adhesives*. 2021. V. 9, N3. P. 410–433. DOI: 10.47750/RAA/9.3.03.
4. Moharil S., Reche A., Durge K., Moharil S.S. Polyetheretherketone (PEEK) as a biomaterial: an overview // *Cureus*. 2023. V. 15, N8. DOI: 10.7759/cureus.44307. eCollection 2023 Aug.
5. Solomon I.J., Sevvil P., Gunasekaran J. A review on the various processing parameters in FDM // *Materials Today: Proceedings*. 2021. V. 37. P. 509–514. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.05.484.
6. Zharylkassyn B., Perveen A., Talamona D. Effect of process parameters and materials on the dimensional accuracy of FDM parts // *Materials Today: Proceedings*. 2021. V. 44. P. 1307–1311. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.11.332.
7. Arif M.F., Kumar S., Varadarajan K.M., Cantwell W.J. Performance of biocompatible PEEK processed by fused deposition additive manufacturing // *Mater. Des.* 2018. V. 146. P. 249–259. DOI: 10.1016/j.matdes.2018.03.015.
8. Rinaldi M., Ghidini T., Cecchini F., Brandao A., Nanni F. Additive layer manufacturing of poly (ether ether ketone) via FDM // *Compos. Part B Eng.* 2018. V. 145. P. 162–172. DOI: 10.1016/j.compositesb.2018.03.029.
9. Chukov D.I., Stepashkin A.A., Senatov F.S., Salimon A.I., Korsunsky A.M., Kaloshkin S.D. 3D-printed PEEK-carbon fiber (CF) composites: structure and thermal properties // *Compos. Sci. Technol.* 2018. V. 164. P. 319–326. DOI: 10.1016/j.compscitech.2018.05.032.
10. Challa B.T., Gummadi S.K., Elhattab K., Ahlstrom J., Sikder P. In-house processing of 3D printable polyetheretherketone (PEEK) filaments and the effect of fused deposition modeling parameters on 3D-printed PEEK structures // *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2022. V. 121, N3. P. 1675–1688. DOI: 10.21203/rs.3.rs-1404978/v1.
11. Rinaldi M., Ferrara M., Pigliaru L., Allegranza C., Nanni F. Additive manufacturing of polyether ether ketone-based composites for space application: A mini-review // *CEAS Space Journal*. 2023. V. 15, N1. P. 77–87. DOI: 10.1007/s12567-021-00401-4.
12. Sikder P., Challa B.T., Gummadi S.K. A comprehensive analysis on the processing-structure-property relationships of FDM-based 3D printed polyetheretherketone (PEEK) structures // *Materialia*. 2022. V. 22. P. 101427. DOI: 10.1016/j.mtla.2022.101427.
13. Zhen H., Zhao B., Quan L., Fu J. Effect of 3D printing process parameters and heat treatment conditions on the mechanical properties and microstructure of PEEK parts // *Polymers*. 2023. V. 15, N9. P. 2209. DOI: 10.3390/polym15092209.
14. Wu W.Z., Geng P., Zhao J., Zhang Y., Rosen D.W., Zhang H.B. Manufacture and thermal deformation analysis of semicrystalline polymer polyether ether ketone by 3D printing // *Materials Research Innovations*. 2014. V. 18, N5. P. 5–16. DOI: 10.1179/1432891714Z.00000000898.
15. Vogel D., Weißmann V., Rührmund L., Hansmann H., Bader R. Influence of nozzle temperature and volumetric filling on the mechanical properties of 3D-printed PEEK // *Materials Testing*. 2020. V. 62, N4. P. 351–356. DOI: 10.3139/120.111490.
16. Ritter T., Mc Niffe E., Higgins T., Sam-Daliri O., Flanagan T., Walls M., Harrison N.M. Design and modification of a material extrusion 3D printer to manufacture functional gradient PEEK components // *Polymers*. 2023. V. 15, N18. P. 3825. DOI: 10.3390/polym15183825.
17. Chaplin A., Capra C. Polymeric materials. Pat. US20170218199A1, August 3, 2017.
18. Шахмурзова К.Т., Жанситов А.А., Курданова Ж.И., Байказиев А.Э., Саламов А.Х., Хаширова С.Ю. Синтез и свойства сополиэфирэфиркетониров на основе 1,4-дигидроксibenзола и 4,4'-дигидроксидифенила // *Известия Кабардино-Балкарского государственного университета*. 2016. Т. 6, №3. С. 67–69. EDN: YLSFVK.
19. Хаширова С.Ю., Жанситов А.А., Шахмурзова К.Т., Курданова Ж.И., Слонов А.Л., Байказиев А.Э., Мусов И.В. Синтез и свойства полиэфиркетона для применения в аддитивных технологиях // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2023. Т. 72, №2. С. 546–552. EDN: PCJPWI.