

Порошкообразные ароматические полиэфирэфиркетоны и сополиэфирэфиркетоны Powdered aromatic polyetheretherketones and copolyetheretherketones

А.А. БЕЕВ, С.Ю. ХАШИРОВА, Д.А. БЕЕВА, М.У. ШОКУМОВА,
А.А. ЖАНСИТОВ, А.Т. ЦУРОВА, А.А. ХОТОВ

A.A. BEEV, S.YU. KHASHIROVA, D.A. BEEVA, M.U. SHOKUMOVA,
A.A. ZHANSITOV, A.T. TSUROVA, A.A. KHOTOV

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова, г. Нальчик
Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov, Nalchik, Russia
d.beeva@mail.ru

В представленной работе приведены результаты исследований по выяснению возможности синтеза порошкообразных ароматических полиэфирэфиркетонов и сополиэфирэфиркетонов, сочетающих в себе растворимость в некоторых органических растворителях и кристалличность. Показано, что при определенных интервалах содержания мономеров можно получить сополиэфирэфиркетоны, обладающие определенными значениями кристалличности и сохраняющие растворимость в некоторых органических растворителях. Разработана упрощенная методика получения ароматических полиэфиркетонов и сополиариленэфиркетонов, при этом высокие значения теплофизических и механических характеристик дают основание рекомендовать полученные полиэфирэфиркетоны и сополиэфирэфиркетоны для формирования изделий специального назначения методами 3D-технологий.

Ключевые слова: сополиконденсация, сополиэфирэфиркетон, 4,4'-диоксифенилпропан, 4,4'-диоксифенилкетон, 4,4'-дифтордифенилкетон

The paper presents the results of investigations on finding out the possibility of synthesis of powdered aromatic polyetheretherketones and copolyetheretherketones, combining solubility in some organic solvents and crystallinity. It has been shown that, in certain intervals of monomer content, it is possible to obtain copolyetheretherketones that have some crystallinity and remain soluble in some organic solvents. A simplified method for obtaining aromatic polyetherketones and copolyaryleneetherketones has been developed. The high values of thermal and mechanical characteristics enable to recommend the obtained polyetheretherketones and copolyetheretherketones for forming special-purpose products using 3D-technologies.

Keywords: copolycondensation, copolyetheretherketone, 4,4'-dioxydiphenylpropane, 4,4'-dioxibenzene, 4,4'-difluorodiphenylketone

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-7-8-6-9

Ароматические полиэфирэфиркетоны (ПЭЭК) и сополиэфирэфиркетоны (СПЭЭК), благодаря обширному комплексу важных физико-механических и теплофизических показателей, относятся к незаменимым инженерным пластикам, нашедшим широкое применение в самых передовых, высокотехнологичных областях современной техники, начиная с авиакосмической, электронной и заканчивая производством высокопрочных имплантатов в медицине. Вопросам разработки новых ПЭЭК и СПЭЭК, а также усовершенствования известных способов их синтеза, выделения и переработки посвящены много публикаций, например, [1–7].

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

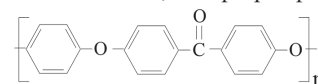
В то же время придание кристалличности создает определенные технологические трудности при получении полимерных материалов в плане выделения и очистки, так как они теряют растворимость в большинстве органических растворителей.

В соответствии с патентами [9–14] описаны ароматические полиэфиркетоны на основе дифенилпропана, фенолфталеина, а также других диофенолов, и способы их получения.

Общими недостатками описанных в патентах способов получения полиэфиров можно считать многостадийность, сложность процессов синтеза полиэфиркетонов. Также примем к сведению тот факт, что полимеры выделяются 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 эксплуатационным требованиям, выдвигаемым при создании суперконструкционных изделий, работающих при воздействии мощных теплофизических и механических параметров, отвечает полиэфирэфиркетон, синтезируемый из 4,4'-диоксифенола и 4,4'-дифтордифенилкетона Victrex Peek [8]:

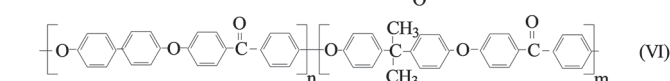
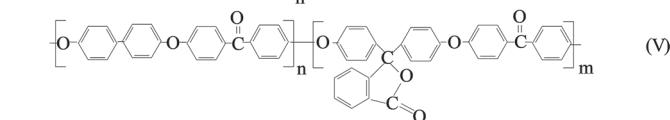
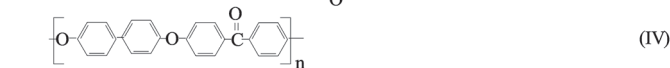
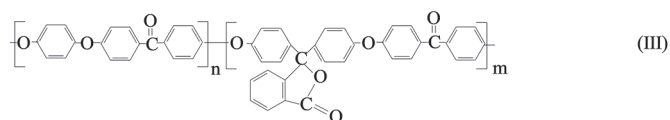
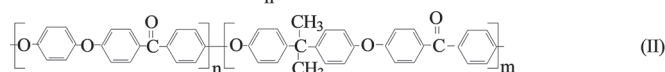


Этот полимер обладает хорошими теплофизическими и механическими свойствами (температура плавления 334°C, температура стеклования 140°C), но из-за плохой растворимости его трудно очистить от растворителя (дифенилсульфона) и примесей ионного характера.

В патентах на изобретения [15, 16] описаны способы получения ароматических полиэфиров и способ получения мелкозернистого порошка полиариленэфиркетона приведенной выше формулы. Согласно описаниям, полиэфирэфиркетон после получения в горячем жидком виде 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 сложен, после выгрузки продукта реакционный сосуд трудно отмыть от имеющего ограниченную растворимость в доступных растворителях полиэфиркетона. В соответствии с патентом [16], полиариленэфиркетон получают при самопроизвольном застывании раствора поли-

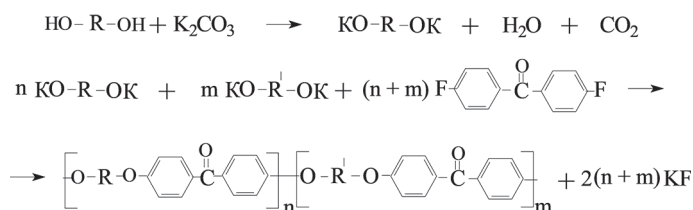
ариленэфиркетона в высококипящем органическом растворителе – дифенилсульфоне. Частицы полиэфиркетона, имеющие удельную поверхность $\approx 50 \text{ м}^2/\text{г}$ и средний диаметр зерен $\approx 500 \text{ мкм}$, измельчают криогенной штифтовой мельницей. Предлагаемый способ сложен в аппаратном оформлении, имеет место широкий разброс размеров частиц полиэфиркетона.

В центре прогрессивных полимеров и аддитивных технологий Кабардино-Балкарского государственного университета проведены работы по синтезу, выделению и исследованию некоторых важных эксплуатационных свойств порошкообразных полиэфирэфиркетонов и сополиэфирэфиркетонов из диолов различного химического строения. В качестве электрофильного реагента использован 4,4'-дифтордифенилкетон (ДФДФК). Строение ПЭЭК и СПЭЭК иллюстрируют формулы:



где I – полиэфирэфиркетон на основе 4,4'-диоксифенола (ДОБ); II – сополиэфирэфиркетон на основе 4,4'-диоксифенола и 4,4'-диоксифенилпропана (ДОФП); III – сополиэфирэфиркетон на основе 4,4'-диоксифенола и 4,4'-диоксифталофенона (ДОФФ); IV – полиэфирэфиркетон на основе 4,4'-диоксифенила (ДОДФ); V – сополиэфирэфиркетон на основе 4,4'-диоксифенила и 4,4'-диоксифталофенона; VI – сополиэфирэфиркетон на 4,4'-диоксифенила и 4,4'-диоксифенилпропана

Примечательно, что некоторые синтезированные составы проявляют «компромиссные» показатели – имеют определенную кристалличность, сохраняя при этом растворимость в ряде растворителей различной химической природы, и получаются в относительно мягких условиях. Схемы синтеза ПЭЭК и СПЭЭК можно представить следующим образом:



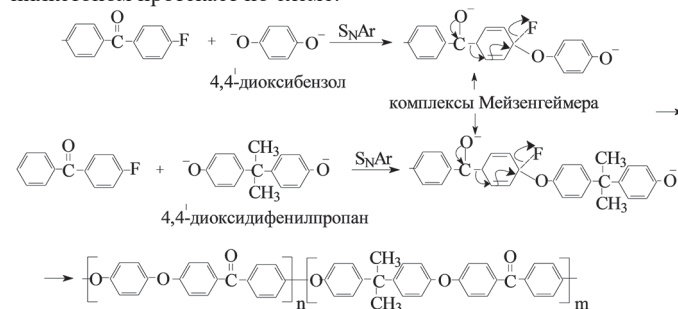
Процессы получения ПЭЭК и СПЭЭК проведены в органических растворителях различной химической природы: диметилсульфоне, дифенилсульфоне, диметилсульфоксиде, N,N-диметилацетамиде, N-метилпирролидоне или их смесях. Синтез сополиэфирэфиркетонов проводили двумя методами: одновременной и поэтапной загрузкой реагентов в реакционную емкость. При поэтапном способе получения СПЭЭК 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 и его лучшей очистке от примесей ионного характера. Растворитель можно регенерировать отгонкой воды. Приведем пример синтеза СПЭЭК.

Пример. Получение ароматического сополиэфирэфиркетона II на основе 4,4'-диоксифенола, 4,4'-диоксифенилпропана и 4,4'-дифтордифенилкетона.

В трехгорловую коническую колбу, снабженную мешалкой, приспособлением для ввода газообразного азота, обратным холодильником с ловушкой Дина-Старка, загружают 4,4046 г (0,04 моль) 4,4'-диоксифенола, 2,283 г (0,01 моль) 4,4'-диоксифенилпропана, 11,4558 г (0,0525 моль) 4,4'-дифтордифенилкетона, 8,638 г (0,0625 моль) карбоната калия, 0,142 г (0,001 моль) сульфата натрия, 0,08 г (0,001 моль) диоксида титана, 35 г дифенилсульфона. Включают подачу газообразного азота. Температуру поднимают до 180°C, отгоняя воду, выдерживают 0,5 часа, затем при 250°C – 1,5 часа, после этого температуру повышают до 325°C и выдерживают 3 часа. Выключают обогрев и охлаждают содержимое колбы до комнатной температуры, добавляя 50 г растворителя. Полученный продукт в виде суспензии из реакционного сосуда помещают на воронку Бюхнера и отфильтровывают. Осадок СПЭЭК отмывают от остатков дифенилсульфона и солей промывкой ацетоном и дистиллированной водой. Ацетоновые вытяжки соединяют и перегоняют. Остаток дифенилсульфона и отогнанный ацетон можно использовать неоднократно для последующих процессов синтеза и отмывки полиэфирэфиркетонов.

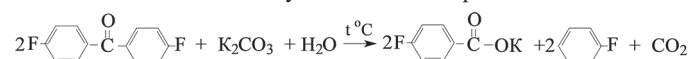
Частицы порошка СПЭЭК являются сыпучими. По данным оптической микроскопии и ситового анализа размеры частиц равны 35–60 мкм.

Исходя из принятых представлений о механизмах реакций нуклеофильного замещения атомов галогенов в активированных арилгалогенидах фенолятами металлов [17], можно предположить, что замещение атомов галогенов протекает путем образования промежуточных комплексов Мейзенгеймера. Если исходить из этих представлений, реакция фенолятов 4,4'-диоксифенола и 4,4'-диоксифенилпропана (равно как и других диолов) с 4,4'-дифтордифенилкетонот протекает по схеме:



При этом образовании комплексов Мейзенгеймера способствует стабилизация отрицательного заряда ароматического ядра электронами электроакцепторной группы.

В работе [18] показано, что концевые фенолятные группы могут вступать в различные реакции, например, с простой эфирной связью, и тем самым привести к большому разбросу молекулярной неоднородности ароматических полиариленэфиркетонов. На наш взгляд, изменению стехиометрии соотношения мономеров может также способствовать следующая побочная реакция:



Эти обстоятельства вызывают необходимость экспериментального определения оптимального количественного соотношения мономеров при синтезе ПЭЭК и СПЭЭК в каждом конкретном случае. На рис. 1 приведены полученные зависимости приведенной вязкости СПЭЭК II от избыточного количества 4,4'-ДФДФК в разных растворителях и их смесях.

В работе не ставилась цель синтеза гипервысокомолекулярных поли- и сополиэфиров, так как они трудно перерабатываются 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 рис. 1 зависимостей приведенной вязкости СПЭЭК II от избыточного количества ДФДФК видно, что при избытке электрофила над суммарными

количествами нуклеофилов $\approx 0,01-0,05$ моль получаются полимеры, которые можно переработать методом экструдирования. Учитывая экономические соображения, вопросы выделения, очистки вкупе со свойствами конечных продуктов, процесс синтеза СПЭЭК II целесообразно проводить в N,N-диметилацетамиде (кривая 3, рис. 1).

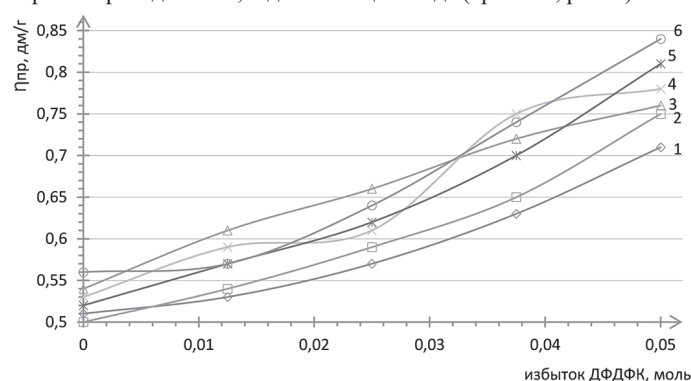


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости СПЭЭК II от избыточного количества 4,4'-ДФДФК в разных растворителях и их смесях: 1 – диметилсульфоксид; 2 – смеси диметилсульфоксида и в N,N-диметилацетамиде; 3 – в N,N-диметилацетамиде; 4 – дифенилсульфоне; 5 – смеси диметилсульфона и в N,N-диметилацетамиде; 6 – смеси дифенилсульфона и в N,N-диметилацетамиде.

На рис. 2 показана зависимость приведенной вязкости СПЭЭК II от мольного соотношения диолов – ДОФП и ДОБ.

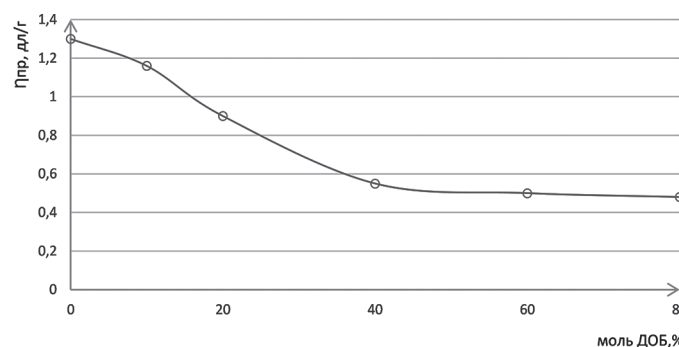


Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости СПЭЭК II от мольного содержания 4,4'-диоксибензола.

Как следует из рисунка, с увеличением содержания 4,4'-диоксибензола наблюдается уменьшение приведенной вязкости сополиэфирэфиркетонов. Интересно отметить, что физико-химические характеристики этой пары диолов в реакциях нуклеофильного замещения примерно одинаковы [19]. Следовательно, существенного падения приведенной вязкости с изменением количественного соотношения компонентов, на первый взгляд, не должно быть.

Об активности диолов в реакциях нуклеофильного замещения, к которым относятся используемые нами, можно судить по относительным показателям кислотности диолов (ΔpK) и суммарным σ -константам Гаммета. В таблице 1 приведены физико-химические свойства диолов, определяющие их реакционные способности в нуклеофильных поликонденсационных процессах.

Таблица 1. Физико-химические свойства диолов.

Диол	Название	ΔpK_2	$\sum \sigma(\text{HO}-(\text{C}_6\text{H}_4-\text{M}-))$
<chem>Oc1ccc(O)cc1</chem>	4,4'-диоксибензол	5,33	- 0,05
<chem>Oc1ccc(Cc2ccc(O)cc2)cc1</chem>	4,4'-диоксидифенилпропан	5,89	- 0,11

Обнаруженное понижение вязкости с увеличением содержания ДОБ можно объяснить процессами окисления, переходом 4,4'-диоксибензола в хиноидную форму [20], которые нарушают стехиометрическое соотношение участников реакции сополиконденсации по схеме:

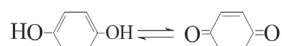


Рис. 3 демонстрирует температурно-временные зависимости приведенной вязкости СПЭЭК II в реакции сополиконденсации 4,4'-диоксибензола и 4,4'-диоксидифенилпропана в N,N-диметилацетамиде. Видно, что времени сополиконденсации мономеров в

течение 2,5–3,5 часа в кипящем растворителе достаточно для получения СПЭЭК с оптимальными значениями приведенной вязкости и, соответственно, молекулярной массы.

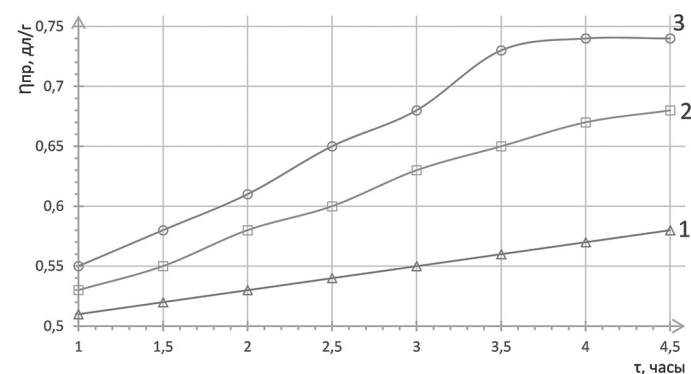


Рис. 3. Зависимость приведенной вязкости СПЭЭК II от температуры и времени сополиконденсации 4,4'-диоксибензола и 4,4'-диоксидифенилпропана. 1 – 140°C; 2 – 155°C; 3 – 164°C.

При содержании 4,4'-диоксидифенилпропана в количестве 12–35 моль % полученные сополиэфирэфиркетоны, сохраняя растворимость в некоторых растворителях, имеют также и области кристалличности. Это подтверждается появлением пиков плавления (296,65; 301,9°C) на кривых ДСК (рис. 4). Для сравнения приведены данные ДСК и для «чистого» полиэфирэфиркетона на основе 4,4'-диоксибензола (рис. 5).

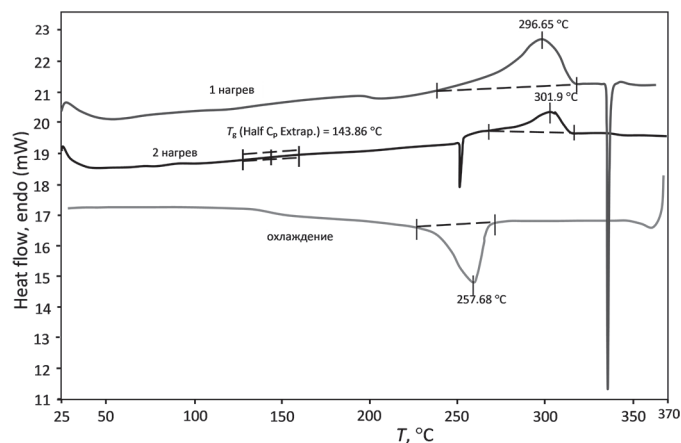


Рис. 4. Данные ДСК СПЭЭК (25 моль % ДОФП, 75 моль % ДОБ).

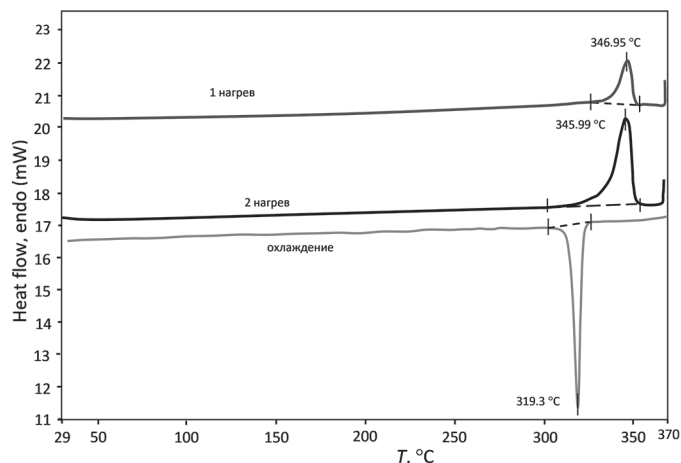


Рис. 5. Данные ДСК «чистого» ПЭЭК на основе ДОБ.

Сравнение рисунков 4 и 5 показывает, что СПЭЭК выгодно отличается от ПЭЭК более низкой температурой плавления (301,9 против 346,95°C), что важно при процессах переработки. К тому же теплостойкость СПЭЭК выше, чем у ПЭЭК – температуры стеклования составляют соответственно 144 и 135,4°C.

Наличие в сополиэфирэфиркетонах кристаллических и аморфных фаз подтверждают также и данные рентгенофазового анализа (рис. 6).

На дифрактограмме присутствуют как пики дальнего порядка (кристаллической фазы), так и пики аморфной фазы, соответствен-

но, в образце содержатся приблизительно равные количества аморфной и кристаллической фазы.

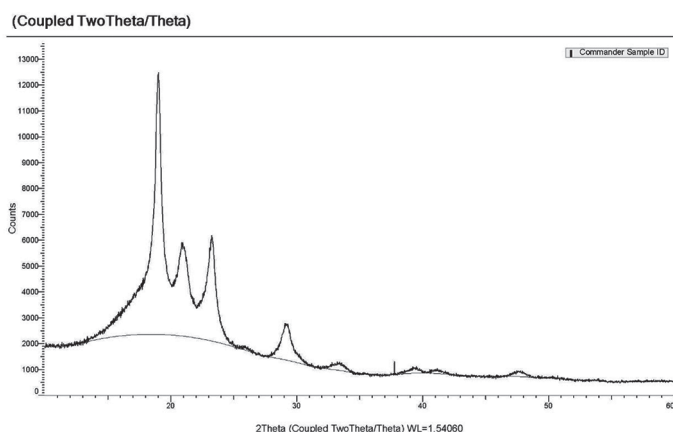


Рис. 6. Дифрактограмма образца СПЭЭК II состава: 75 мол. % ДОБ, 25 мол. % ДОФП.

Следующие рисунки (7–9) демонстрируют зависимости температур плавления (рис. 7), стеклования (рис. 8) и потерь массы при термической обработке (рис. 9) СПЭЭК II в зависимости от содержания диолов.

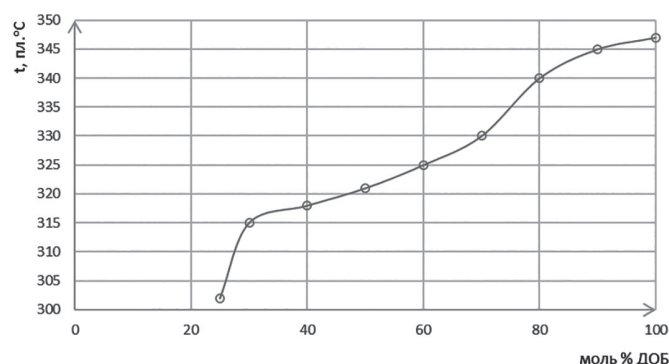


Рис. 7. Зависимость температуры плавления СПЭЭК II от мольного соотношения диолов.

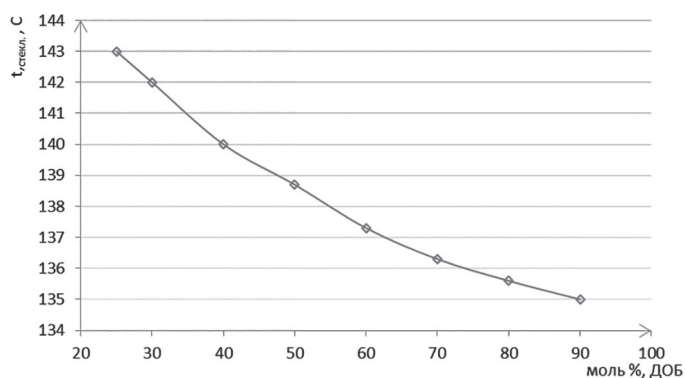


Рис. 8. Зависимость температуры стеклования СПЭЭК II от мольного соотношения диолов.

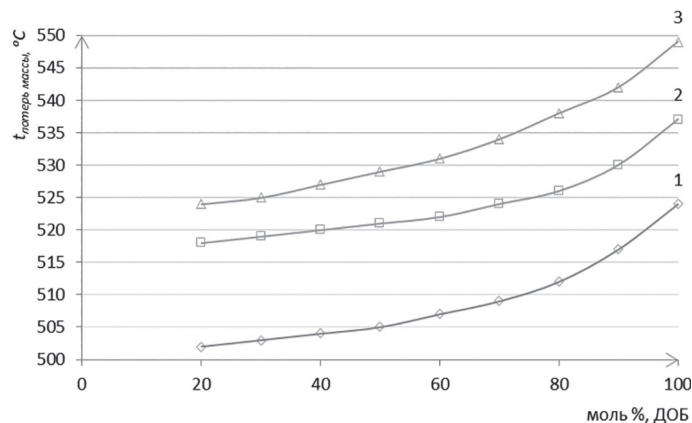


Рис. 9. Зависимость температуры потери массы (ТГА) сополиэфиркетона II от содержания 1,4-диоксибензола: 1 – 2%; 2 – 5%; 3 – 10%.

С ростом содержания 1,4'-диоксибензола в сополиариленкетонах имеет место повышение температур плавления (рис. 7) и уменьшение температуры стеклования (рис. 8).

Обратная картина имеет место для термостойкости (рис. 9), температуры 2, 5, 10% потерь массы возрастают с увеличением содержания 1,4'-диоксибензола.

Обобщение приводимых в представленной работе результатов позволяет сделать вывод о перспективности разработанных методов синтеза ароматических полиэфирэфиркетонов и сополиэфирэфиркетонов. Особое значение имеют возможность сочетания в СПЭЭК 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 осуществлять как одностадийным, так и двухстадийным способом. Все это, вкупе с высокими значениями температурных и механических характеристик, позволяет рекомендовать синтезированные полиэфирэфиркетоны и сополиэфирэфиркетоны для формирования изделий специального назначения методами 3D технологий.

Литература

1. Шарапов Д.С. Синтез и свойства гомо- и сополиариленэфиркетонов на основе бисфенола А и ряда карбоновых бисфенолов // Автореферат дисс. канд. хим. наук, Москва, 2006.
2. Беев А.А., Хаширова С.Ю., Беева Д.А., Квашнин В.А. Сополиариленэфиркетоны на основе 4,4'-диоксифенила и фенолфталеина. Известия КБГУ – 2017, том 7, №2, с. 14–17.
3. Beev, A.A., Khashirova, S.Y., Beeva, D.A., Musaev Yu. I. Aromatic Copolyether Ether Ketones Derived From Hydroquinone. // Fibre Chemistry/March 2018. – Volume 49. – Issue 6, pp. 411–413. <https://doi.org/10.1007/s10692-018-9910-6>.
4. Патент РФ № 2505557. Способ получения полиэфиркетонов. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Лукожев Р.В. Оpubл. 27.01.2014 г. Бюл. №29.
5. Beev A.A., Khashirova S.Y., Beeva D.A., Shokumov, M.U., Alov V.Z. Some features of copoly(arylene ether ether ketone) synthesis by nucleophilic substitution reaction. Key Engineering Materials. 816 KEM, 2019, p. 9–13.
6. Патент РФ № 2693696. Оpubл. 04.07.2019 г. Ароматические сополиариленэфиркетоны и способ их получения. Беев А.А., Хаширова С.Ю., Жанситов А.А., Микитаев А.К.
7. Патент РФ №2744894. Способ получения порошкообразных ароматических полиэфирэфиркетонов и сополиэфирэфиркетонов. Беев А.А., Хаширова С.Ю., Беева Д.А. Оpubл. 16.03.2021 г. Бюл. №8.
8. EP0001879 B2. Thermoplastic aromatic polyetherketones, a method for their preparation and their application as electrical insulants. John Brewster Rose, Philip Anthony Staniland.
9. Пат. ФРГ № 3700808.
10. Пат. Японии № 61-176627.
11. Пат. РФ РФ № 2427591.
12. Пат. ФРГ № 3901072.
13. Пат. РФ №2470956.
14. Пат. США № 7217780.
15. Патент РФ № 2063404. Способ получения ароматических полиэфиров Оpubл. 10.07.1996 г. – Болотина, Чеботарев.
16. Патент РФ № 2063404. Мелкозернистый порошок полиариленэфиркетона. Оpubл. 20.03.2011 г. Бюл. №8.
17. Percec V., Wang J.H., Clough R.S. Mechanisms of the aromatic polyetherification reactions. // Macromol. Chem., Makromol. Symp. 1992. V.54/55, P. 275–312.
18. Благодатских И.В. Анализ молекулярной неоднородности сложных полимерных систем с использованием методов жидкостной хроматографии. // Дисс., на соискание уч. степ. докт. хим. наук. М.: 2008 г.
19. Мусаев Ю.И., Микитаев А.К., Коршак В.В. Исследование кислотно-основных свойств дифенолов в неводных средах // Поликонденсационные полимеры. Под. ред. д.х.н., проф. Микитаева А.К. Северо-Кавказский научный центр высшей школы. Нальчик, 1976, с. 163–179.
20. Осянин В.А., Климович Ю.Н. Окисление // Учебно-методическое пособие. Самара, 2014, с. 34.