

Синтез и свойства ненасыщенных блок-сополиэфиркетонов Synthesis and properties of unsaturated block copolyether ketones

А.М. ХАРАЕВ, Р.Ч. БАЖЕВА, Р.А. ХАРАЕВА, З.Л. БЕСЛАНЕЕВА, М.Б. БЕГИЕВА

A.M. KHARAEV, R.CH. BAZHEVA, R.A. KHARAEVA, Z.L. BESLANEEVA, M.B. BEGIEVA

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

Kh.M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University, Nalchik, Russia

am_charaev@mail.ru

Методом акцепторно-каталитической поликонденсации на основе различных олигомеров со степенями конденсации $n = 1-20$ с количественным выходом и высокими показателями приведенной вязкости получены блок-сополиэфиркетоны, содержащие $>C=CCl_2$ – группы, характеризующиеся высокими показателями термических и механических свойств. Подтверждена структура образовавшихся полиэфиров. Изучена кинетика структурирования полиэфиров по месту двойной связи в зависимости от температуры и времени экспозиции.

С использованием метода акцепторно-каталитической поликонденсации на основе различных олигомеров со степенями конденсации $n = 1-20$ были получены блок-сополиэфиркетоны, содержащие группы $>C=CCl_2$, характеризующиеся высокими термическими и механическими свойствами, с количественным выходом и высокими значениями пониженной вязкости. Структура полученных полиэфиров была подтверждена. Была изучена кинетика структурирования полиэфиров в месте двойной связи в зависимости от температуры и времени выдержки.

Ключевые слова: олигомер, олигокетон, степень конденсации, акцепторно-каталитическая поликонденсация, блок-сополиэфиркетон, полиэфир

Block-copolyether ketones containing $>C=CCl_2$ groups, characterized by high thermal and mechanical properties, with quantitative yield and high values of reduced viscosity, were obtained based on various oligomers with condensation degrees of $n = 1-20$ using the method of acceptor-catalytic polycondensation. The structure of the resulting polyesters was confirmed. The kinetics of polyester structuring at the site of the double bond depending on temperature and dwelling time was studied.

Keywords: oligomer, oligoketone, degree of condensation, acceptor-catalytic polycondensation, block copolyetherketone, polyester

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-01-27-30

Введение

Бурное развитие промышленности предъявляет большие требования к материалам по механическим, теплофизическим, термическим и прочим свойствам, в том числе и по перерабатываемости. Повышенными показателями указанных характеристик обладают некоторые высокомолекулярные соединения и композиции на их основе. Среди них особое место занимают полиэфиркетоны, характеризующиеся комплексом высоких эксплуатационных характеристик [1–10]. Материалы на их основе выдерживают температуру до 300°C, стойки к горячей воде и пару, устойчивы к агрессивным средам и к ультрафиолетовому излучению. Эти материалы проявляют пониженное дымовыделение и характеризуются повышенной термо- и теплостойкостью, что обуславливает широкое применение полиэфиркетонов в автомобильной, авиационной и космической технике. Физиологическая инертность, биосовместимость и стерилизуемость изделий из полиэфиркетонов делают их незаменимыми материалами для медицины. В качестве высокопрочных конструкционных материалов полиэфиркетоны используются в армированном виде [11–19].

ПЭЭК – один из самых перспективных и востребованных полимеров нашего времени. Благодаря высокой биосовместимости и схожим с натуральной костной тканью параметрам полиэфиркетон с успехом применяется для создания имплантатов при лечении травм позвоночника, в черепно-лицевой пластике и стоматологии.

К сожалению, в нашей стране полиэфиркетоны в промышленном масштабе не производятся. По статистическим данным, за 2021 год объем импорта полиэфиркетона как материала и изделий из него составил 20,5 тонн. Потребность российской промышлен-

ности в ПЭЭК оцениваются в 27 тонн в год на период 2019–2024 гг., и пока основные поставки идут из стран Европы и США [20].

Экспериментальная часть

Пленки полимеров были получены методом полива 5%-ного раствора блок-сополиэфиркетона в хлороформе на гладкую целлофановую подложку с последующим медленным испарением растворителя при комнатной температуре. Полученные пленки высушивались в вакууме при постепенном, в течение 3 часов, повышении температуры от комнатной до 50°C. Затем пленки полимеров выдерживали в вакууме при 80°C до постоянной массы.

Исследование полидисперсности полимеров проводилось методом турбидиметрического титрования. Титрование проводили на приборе ФЭК-56М. Для исследования применяли растворы полимеров с концентрацией 0,05 г/л; в качестве осадителя использовали изопропиловый спирт. Титрование во всех случаях проводили в пробирке, термостатированной при 20°C, при постоянной интенсивности перемешивания.

ИК-спектральные исследования проводили на ИК-спектрометре SPECTRUM TWO фирмы PerkinElmer с использованием порошкообразных образцов в диапазоне от 4000 до 450 см⁻¹. Режим работы прибора: разрешение – 4 см⁻¹, число сканов – 10, отношение сигнал:шум > 1300. Образцы перед измерением прессовались в таблетку, матрицей которой являлся высушенный при 200°C бромид калия (2 мг образца и 298 мг KBr).

Термогравиметрический анализ осуществлялся в диапазоне от 30 до 750°C с использованием прибора TGA 4000 фирмы PerkinElmer со скоростью нагрева 5°C/мин, навеска образца 25 мг, среда – воздух. В ходе исследований одновременно снимали термогравиметрическую, дифференциально-термогравиметрическую и дифференциально-термическую кривые.

Исследование кристалличности полимеров проводилось на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6.0 на медном $K\alpha$ – излучении с длиной волны 1,54051 Å. Съемка велась в интервале углов θ – 7–45° с заданным шагом 1° в минуту при точности измерения углов дифракции 0,030 градуса.

Горючесть по методу кислородного индекса (КИ) определяли по ГОСТ 12.1.044-89 на образцах формой в виде бруска длиной 80–120 мм, шириной (10±0,5) мм и толщиной 3–4 мм. Образцы для испытаний были получены методом литья под давлением на машине SZS-20 (Китай) при температуре материального цилиндра 390–400°С и температуре формы 180°С.

Значение КИ вычисляются по формуле:

$$КИ = \frac{[O_2]}{[O_2] + [N_2]},$$

где $[O_2]$ и $[N_2]$ – объемные концентрации кислорода и азота в предельной смеси. Для каждого материала значения КИ берут средним из пяти испытаний. Точность определения КИ – 0,5%.

Прочность при разрыве, прочность при изгибе, предел текучести и относительное удлинение определяли на стандартизованных образцах в виде лопаток длиной 75 мм, шириной рабочей части 5 мм, толщиной 2 мм, полученных методом литья под давлением, на универсальной испытательной машине Gotech Testing Machine GT-TCS 2000 (Тайвань) в соответствии с ГОСТ 11262-80.

Методики синтеза и основные характеристики олигокетонов и олигоэфиров описаны в патентах [21, 22].

Результаты и их обсуждение

Целью настоящей работы является разработка термостойких, высокопрочных и термоотверждаемых полиэфиркетонов блочного строения (БПЭК). Сочетание остатков различных мономеров в структуре макроцепи позволяет придать полимеру те или иные свойства. В настоящее время это достигается и с использованием многочисленных олигомеров различного состава и строения.

Для решения поставленной задачи получены ненасыщенные блок-сополиэфиркетоны на основе некоторых олигоэфиров с дихлорэтиленовой группой. Степень конденсации олигоэфиров от 1 до 20. В качестве диоксисоединений использованы олигокетоны на основе 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропана (ОКД) и 4,4'-диоксифталофенона (фенолфталеина) (ОКФ) и олигоэфиры на основе 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропана (ОЭД) и 4,4'-диоксифталофенона (ОЭФ) с одинаковыми степенями конденсации. Полимеры получены низкотемпературной акцепторно-каталитической поликонденсацией с использованием в качестве кислотных компонентов эквимольной смеси дихлорангидридов изо- и тере-

фталевой кислот при комнатной температуре в среде 1,2-дихлорэтана в течение 1 часа. Ниже приведена схема реакции получения полиэфиркетонов (схема 1).

Полимеры получены с количественным выходом, высокими значениями приведенной вязкости (табл. 1) и хорошей растворимостью в различных органических растворителях, в том числе в хлорированных углеводородах. Из 1,2-дихлорэтана методом полива из раствора получены прозрачные, эластичные и высокопрочные пленочные материалы, на которых проведены исследования основных характеристик.

Таблица 1. Выход и приведенная вязкость БПЭК.

Полиэфиры	№ п/п	Исходные олигоэфиры		Выход, %	Приведенная вязкость, дл/г
БПЭК	1	ОЭД-1	ОКД-1	96,7	1,20
	2	ОЭД-5	ОКД-5	97,7	1,15
	3	ОЭД-10	ОКД-10	97,4	1,10
	4	ОЭД-20	ОКД-20	96,2	0,94
	5	ОЭФ-1	ОКФ-1	96,6	1,10
	6	ОЭФ-10	ОКФ-10	97,6	1,02
	7	ОЭФ-20	ОКФ-20	96,8	0,86

где: 1, 5, 10 и 20 – степени поликонденсации олигомеров.

Результаты элементного анализа, ИК-спектроскопии (рис. 1) и турбидиметрического титрования (рис. 2) свидетельствуют о получении полимеров ожидаемой структуры. Это подтверждается наличием на ИК-спектрах полос поглощения, соответствующих дихлорэтиленовой, кето-группе, изопропилиденовой и другим группам, а также отсутствие полос для НО-группы.

На кривых турбидиметрического титрования имеются только по одному максимуму, пороги коагуляции лежат в области больших объемов осадителя, крайние точки кривых максимально близки, и они смещаются вправо с повышением степени конденсации исходных олигомеров. Это свидетельствует об образовании сополимеров с хорошей растворимостью, улучшающейся с повышением молекулярной массы исходных олигомеров, характеризующихся узким молекулярно-массовым распределением.

Рентгеноструктурный анализ показал, что пленки и порошки синтезированных полимеров обладают аморфной структурой (без дополнительной обработки). Рентгенограммы некоторых образцов представлены на рис. 3.

В табл. 2 даны основные характеристики полученных блок-сополиэфиркетонов, из чего следует, что все характеристики в той или иной степени зависят от состава исходных олигомеров.

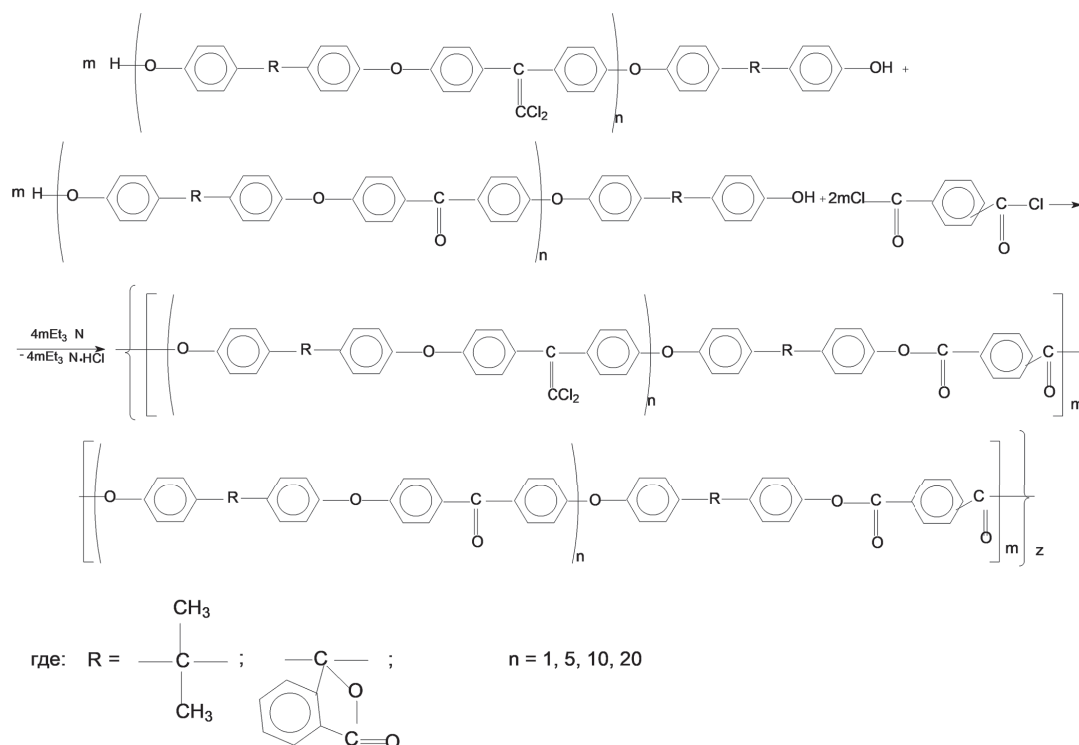


Схема 1.

Таблица 2. Свойства блок-сополиэфиркетонов.

БПЭК	$T_{ст.}, ^\circ\text{C}$	$T_{тек.}, ^\circ\text{C}$	ТГА, $^\circ\text{C}$			δ_p , МПа	ε_p , %	КИ, %
			2%	10%	50%			
1	205	243	364	439	570	74,5	14,3	31,0
2	195	235	320	445	575	77,0	12,0	31,5
3	180	220	380	470	577	79,7	11,0	33,5
4	176	213	386	520	585	83,8	8,2	34,5
5	239	279	400	435	560	88,6	10,7	30,5
6	220	258	406	449	580	89,8	9,8	31,0
7	213	243	410	470	598	90,5	7,6	34,0

Номера образцов полиэфиров соответствуют образцам таблицы 1.

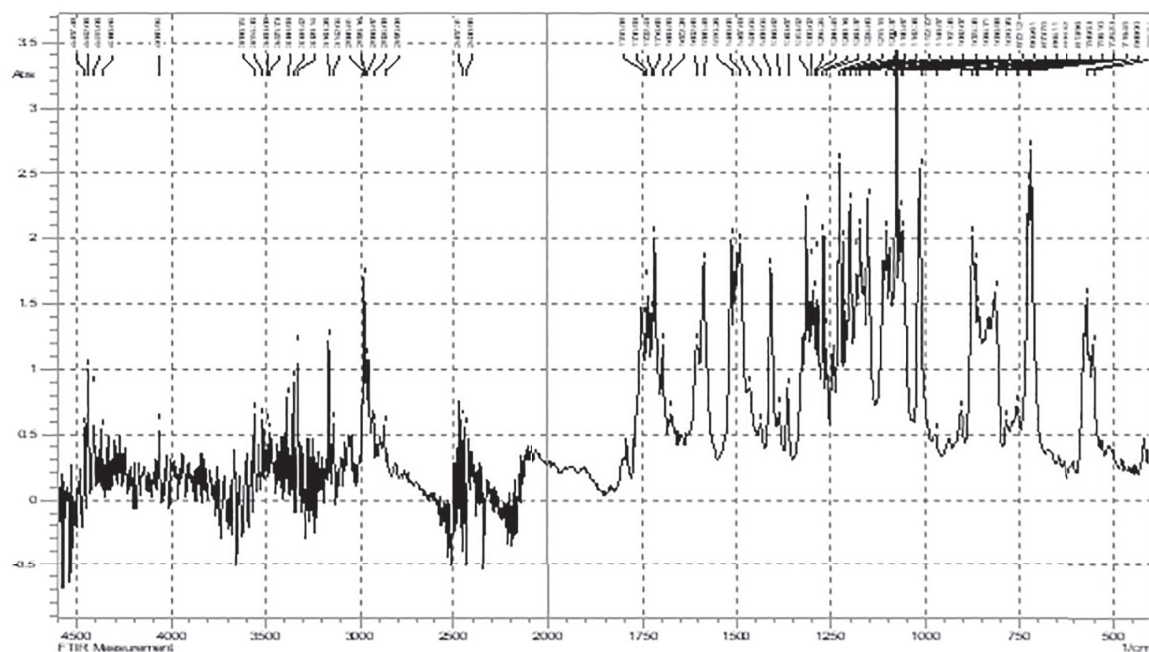


Рис. 1. ИК-спектр БПЭК на основе ОЭД-10 и ОКД-10.

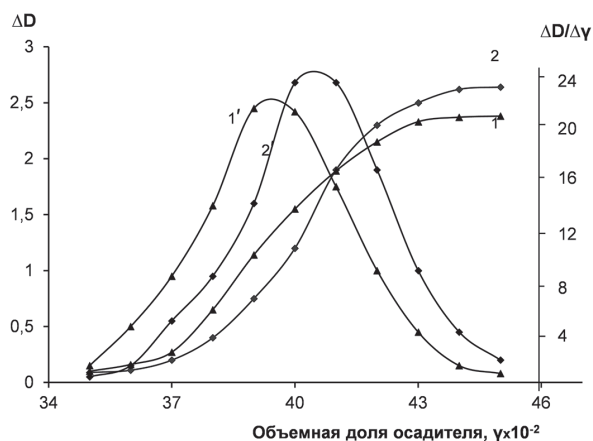


Рис. 2. Интегральные (1, 2) и дифференциальные (1', 2') кривые турбидиметрического титрования БПЭК на основе: ОЭД-1 + ОКД-1 (1, 1') и ОЭД-20 + ОКД-20 (2, 2').

Так, БПЭК на основе фенолфталеиновых олигомеров по своим показателям существенно превосходят другие БПЭК на основе 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропана, что, вероятно, связано с наличием в структурах полиэфиров жестких, объемных кардовых (фенолфталеиновых) группировок. Именно это и определяет такие высокие показатели термомеханических и особенно механических характеристик.

Исследование термомеханических свойств показало, что в рядах полиэфиров с увеличением степени конденсации исходных олигомеров данные показатели закономерно понижаются. Это связано с насыщением структуры полимеров гибкими простыми эфирными связями.

Прочность при разрыве для синтезированных БПЭК находится в интервале 74,5–89,9 МПа, что для подобных полиэфиров считается достаточно высокой. Повышение данного показателя в рядах БПЭК можно объяснить, вероятнее всего, образованием более плотных структур. В пользу данного предположения гово-

рят и показатели относительного удлинения, которые снижаются с увеличением молекулярной массы исходных олигомеров.

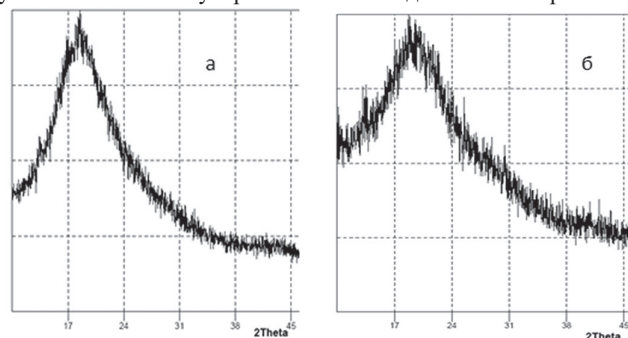


Рис. 3. Дифрактограммы БПЭК на основе ОЭД-20 + ОКД-20 (а) и БПЭК на основе ОЭФ-20 + ОКФ-20 (б).

Полученные блок-сополиэфиркетоны являются негорючими, самозатухающими, не являются вторичными источниками воспламенения. Некоторое повышение данного показателя в рядах (табл. 2), вероятнее всего, связано с содержанием атомов хлора.

Такая закономерность изменения термостойкости полиэфиров (табл. 2) связана с одновременным насыщением макроцепи простыми эфирными связями и уменьшением содержания в полимере остатков термически неустойчивых сложноэфирных групп. По этим причинам наиболее термически устойчивыми являются БПЭК на основе олигомеров с $n = 20$. Следует также отметить, что при высоких температурах содержащиеся ненасыщенные связи в группе $>\text{C}=\text{CCl}_2$ подвергаются структурированию, что существенно влияет на термостойкость полиэфиров. Содержание таких групп максимально в полиэфирах на основе олигомеров с $n = 20$, что и видно из табл. 2. Дополнительным подтверждением образования полимеров сетчатой структуры являлось ухудшение растворимости образцов после их термоотверждения.

Чтобы исследовать процесс структурирования по дихлорэтиленовой группе, изучена кинетика структурирования при постоянной

температуре и различной временной экспозиции, а также при изменении температуры и постоянстве времени. Исследования проводились на ИК-Фурье-спектрометре в области 1100–800 см⁻¹. Показателем наличия процесса структурирования являлось изменение интенсивности полос поглощения, соответствующих ненасыщенной связи дихлорэтиленовой группы (980 см⁻¹). Для сравнения выбрали полосу поглощения двойной связи бензольного кольца (900 см⁻¹). На рис. 4 и 5 представлены результаты для блок-сополимера на основе ОЭД-20 с ОКД-20.

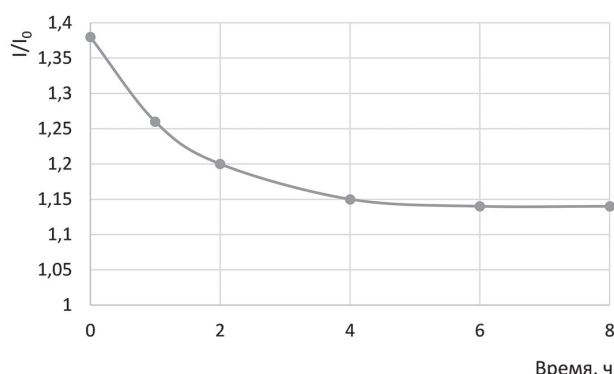


Рис. 4. Зависимость относительной интенсивности полос поглощения группы $>C=CCl_2$ от времени при 200°C.

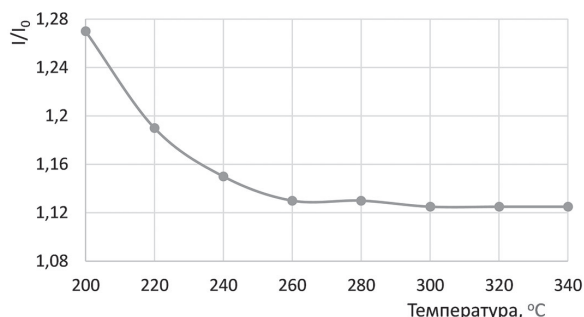


Рис. 5. Зависимость относительной интенсивности полос поглощения группы $>C=CCl_2$ от температуры структурирования (время 30 мин.).

Из полученных результатов следует, что полиэфир подвержен структурированию при достаточно высокой температуре, начиная с 200°C. Оптимальным условием для полной реализации двойных связей при 200°C является четырехчасовая экспозиция. Как видно из рис. 4, дальнейшее выдерживание образцов при таком температурном режиме не дает положительного эффекта, кривая выходит на плато. Такое же заключение можно сделать и при постоянном времени экспозиции 30 минут. При этом максимум сшивки достигается уже при 260°C. Дальнейший подъем температуры выводит кривую на плато, что свидетельствует об исчерпании ресурса дихлорэтиленовой группы для дальнейшего процесса сшивки. Поскольку пространственно-структурированные полимеры характеризуются рядом более высоких эксплуатационных характеристик, то можно заключить, что для данных блок-сополиэфиркетонов оптимальными условиями для максимального структурирования являются экспозиции в 4 ч. при 200°C и полчасовая экспозиция при 260°C.

Заключение

Таким образом, получены два ряда блок-сополиэфиркетонов, обладающих комплексом высоких эксплуатационных характеристик, способных к термоотверждению за счет дихлорэтиленовых групп, способствующему повышению ряда термических и механических свойств. Полученные блок-сополиэфиры могут найти применение в различных областях техники в качестве термостойких и высокопрочных конструкционных и пленочных полимерных материалов.

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

Литература

- 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.
- Kharaev A.M., Bazheva R.Ch., Borodulin A.S., Salamov A.Kh. Synthesis and properties of soluble aromatic polyetheretherketones // Systematic Reviews in Pharmacy. 2020. Т. 11. №6. P. 315–321.
- Хараев А.М., Бажева Р.Ч. Полиэфиркетоны: синтез, структура, свойства, применение (обзор). // Пластические массы. 2013. №8. С. 13–19.
- Sulygova Z. Kh., Martazanov A.M., Inarkieva Z.I. and etc. Aromatic Polyetherketones – Syntesis and Propertties // Key Engineering Materials. V. 816. P. 102–107.
- Shaposhnikova V.V., Salazkin S.N. Synthesis and properties of poly(arylene ether ketones) // Russian Chemical Bulletin, International Edition. 2014. V. 63. №10. P. 2213–2223.
- Kalinnikov A.N., Borodulin A.S., Kharaev A.M., Bazheva R.Ch. Polyether-Ketones Based on 1,1-Dichloro-2,2-Di(3-5-Dibromo-4-Hidroxyphenyl)Ethylene // Key Engineering Materials. V. 816. P. 302–306.
- Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Хараева Р.А., Лукожев Р.В., Инаркьева З.И. Синтез и свойства ненасыщенных блок-сополиэфиркетонов // Пластические массы. 2016. №1–2. С. 24–27.
- Shukla D. Negi Y., Uppadhyaya J.S., Kumar V. Synthesis and Modification of Poly(etherether ketone) and their Properties: A Review // Polymer Reviews. 2012. V. 52. P. 189–228.
- Parina Patel. Mechanism of Thermal Decomposition of Poly(Ether Ether Ketone) (PEEK) // From a Review of Decomposition Studies, Polymer Degradation and Stability. 2010. V. 95(5). P. 709–718 DOI:10.1016/j.polymerdegradstab. 2010.01.024.
- Shaposhnikova V.V., Tkachenko A.S., Zvukova N.D. and etc. New possibilities for the effective influence on the charge transport in poly(arylene ether ketones) without using phthalidecontaining fragments in the polymer chains // Russian Chemical Bulletin, International Edition. 2016. V. 65. №2. P. 502–506.
- Shaposhnikova V.V., Salazkin S.N. Synthesis and properties of poly(arylene ether ketones) // Published in Russian in Izvestiya Akademii Nauk. Seriya Khimicheskaya. 2014. №10. P. 2213–2223.
- Патент на изобретение №2787165. Оpubл. 29.12.2022. Бажева Р.Ч., Хараев А.М., Бажев А.З., Конгапшев А.А. Галогенсодержащие ароматические сополиэфиркетоны. Заявка №2021136730 от 13.12.2021.
- Хараев А.М., Шаов А.Х., Бажева Р.Ч. Свойства полиэфирэфиркетонов блочного строения // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2021. №9. С. 36–41.
- 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.
- Киринов Б.С., Лонский С.Л., Петрова Г.Н., Сорокин А.Е. Материалы для 3D-печати на основе полиэфирэфиркетонов // Труды ВИАМ. 2019. №4 (76). С. 21–29.
- Гуреньков В.М., Горшков В.О., Чеботарев В.П., Прудскова Т.Н., Андреева Т.И. Сравнительный анализ свойств полиэфирэфиркетона отечественного и зарубежного производства // Авиационные материалы и технологии. 2019. №3 (56). С. 41–47.
- Окшина О.В. Перспективы использования полиэфиркетона в качестве полиэфирной смолы для пропитки стекловолнока. Решетневские чтения. 2018. Т. 1. С. 158–159.
- Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники // Вестник Российской академии наук. 2012. Т. 82. №6. С. 520–530.
- Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 7–17.
- Евтушенко О.Н. Полиэфирэфиркетон российского производства будет применяться в медицинской отрасли [Электронный ресурс] // Новости GxP (GxP News). URL: <https://gxnews.net/2019/06/poliefirfirketon-rossijskogo-proizvodstva-budet-pri-meniyatsya-v-meditsinskoj-otrasli> (дата обращения: 13.05.2023).
- Патент на изобретение №2382054. Оpubл. 20.02.2010. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Хараева Р.А., Бегиева М.Б., Хасбулатова З.С. Ненасыщенные ароматические олигоэфиры. Заявка №2008107023/04 от 22.22.2008.
- Патент на изобретение №2373180. Оpubл. 20.11.2009. Бажева Р.Ч., Хараев А.М., Истефанов М.И. Ароматические олигоэфиры. Заявка № 2008113500/04 от 07.04.2008.