

Электронномикроскопические исследования полученных РПКМ в местах разрывов показали, что введение в резину неактивированного СВМПЭ (15 масс. ч.) приводит к появлению включений неправильной формы с изломанными краями с резкими границами раздела (рис. 1). При модификации СВМПЭ карбосилом с последующей активацией в течение 15 мин., в РПКМ наблюдается переходный слой, состоящий из слоя аморфных участков модифицированного и активированного СВМПЭ, модификатора и матрицы эластомера (рис. 2).

Выводы

1. Показано, что модификация СВМПЭ карбосилом в количестве 4 масс. % позволяет снизить истираемость полученного материала более чем в 3 раза, при сохранении других указанных параметров на уровне исходного СВМПЭ.
2. Модификация СВМПЭ карбидом кремния (SiC) в количестве 4 масс. % позволяет снизить истираемость полученного материала до 11 раз. При этом показатель текучести улучшается, но падает относительное удлинение.
3. Композиционный материал с оптимальным комплексом указанных свойств (для каждого назначения) можно получить, выбирая тип модификатора и изменяя его концентрацию в СВМПЭ.
4. Использование СВМПЭ, модифицированного карбидом кремния или карбосилом, в качестве добавки в резинополимерные материалы позволяет улучшить их физико-механические свойства, в частности, понизить температуру хрупкости на 6°C и снизить истираемость до 4 раз.

Литература

1. Пат. 2320410 РФ, МПК В01J37/04, В01J32/00, С08F10/02, С08F2/18, С08F4/64, С08F4/654, С08F4/656. Способ приготовления катализатора и процесс полимеризации этилена с использованием этого катализатора / Т.Б. Микенас, В.Е. Никитин, В.А. Захаров, Н.В. Мозгунова; заявитель и патентообладатель Институт катализа имени Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской Академии наук, Открытое акционерное общество "Катализатор". - № 2006140557/04; заявл. 16.11.06; опубл. 27.03.08.
2. Пат. 2257263 РФ, МПК7 В01J37/00, В01J31/38, С08F10/00, С08F4/654, С08F4/656. Способ приготовления катализатора и процесс полимеризации этилена и сополимеризации этилена с альфа-олефинами с использованием этого катализатора / В.Е. Никитин, Т.Б. Микенас, В.А. Захаров; заявитель и патентообладатель Институт катализа имени Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской Академии наук. - № 2004110871/04; заявл. 08.04.04; опубл. 27.07.05.
3. Андреева, И.Н. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен высокой плотности / И.Н. Андреева, Веселовская Е.В., Наливайко Е.Н. // Л., "Химия". 1982. - 80 с.
4. Селютин, Г.Е. Применение политетрафторэтилена для повышения надежности работы резинотехнических уплотнений / Г.Е. Селютин, В.А. Ворошилов, Ю.Ю. Гаврилов и др. // Второй Евразийский Симпозиум "Полимерные композиционные материалы и изделия для эксплуатации в условиях холодного климата. - Якутск, 2004, 16-20 август, Ч.IV. - С. 133.
5. Селютин, Г.Е. Композиционные материалы на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена: свойства, перспективы использования / Г.Е. Селютин, Ю.Ю. Гаврилов, Е.Н. Воскресенская, В.А. Захаров, В.Е. Никитин, В.А. Полубояров // Химия в интересах устойчивого развития. Том 18, № 3, май-июнь 2010. - С. 375-388.
6. Селютин, Г.Е. Изменение износостойкости пластин сверхвысокомолекулярного полиэтилена при его модификации механически активированными керамическими нанопорошками / Г.Е. Селютин, В.А. Ворошилов, Ю.Ю. Гаврилов, В.А. Полубояров, З.А. Коротаева, В.А. Захаров, В.Е. Никитин // Химическая технология. 2009. № 7. - С. 422-425.
7. Ершов, Д.В. Получение и исследование свойств эластомеров, модифицированных ультрадисперсными (нано) частицами / Д.В. Ершов, В.Е. Редькин, А.А. Иваненко, Л.С. Науменко, Е.Ю. Лапковская, А.Г. Ткачев // Каучук и резина. 2011. - № 4. - с.19-22.
8. Ершов, Д.В. О повышении эффективности применения нанодисперсных углеродных наполнителей различной природы в эластомерных композициях / Д.В. Ершов, Л.С. Науменко, Л. Лесик, М.А. Худoley, В.Е. Редькин, Е.Ю. Лапковская // Каучук и резина. 2015. - № 4. - С.28-31.
9. Селютин, Г.Е. Композиционные материалы на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена: свойства, перспективы использования / Г.Е. Селютин, Ю.Ю. Гаврилов, Е.Н. Воскресенская, В.А. Захаров, В.Е. Никитин, В.А. Полубояров // Химия в интересах устойчивого развития. Том 18, № 3, май-июнь 2010. - С. 375-388.

УДК 678

Полиэфирэфиркетоны: синтез, свойства, применение (обзор)

А.М. ХАРАЕВ, Р.Ч. БАЖЕВА

ФГБОУВПО "Кабардино-Балкарский государственный университет им.Х.М. Бербекова", Нальчик, Россия
am_charaev@mail.ru

Представлен обзор по ароматическим полиэфирэфиркетонам за последние 25 лет.

Ключевые слова: полиэфирэфиркетон, полиариленэфиркетон, поликонденсация, температура стеклования, огнестойкость.

Review of aromatic polyetherether ketones in the last 25 years.

Keywords: polyetherether ketone, poly(arylene ether ketone), polycondensation, glass transition, fire resistance.

Быстрое развитие техники ставит перед химиками-синтетиками и инженерами-технологами задачу создания полимерных материалов с комплексом уникальных свойств. Таковыми полимерными материалами на сегодняшний день явля-

ются полиариленэфиркетоны (ПАЭК) или иначе называемые общим названием полиэфиркетоны (ПЭК). Их можно рассматривать как полимеры, образованные последовательностями двух элементарных звеньев: $-C_6H_4-O-$ и $-C_6H_4-CO-$.

Наиболее характерными из них являются полиэфирэфиркетон (ПЭЭК), полиэфиркетон (ПЭК), полиэфирэфиркетонкетон (ПЭЭКК), полиэфиркетонкетон (ПЭКК) и др.

Полиэфирэфиркетоны (ПЭЭК) различного состава и строения нашли широкое применение во многих отраслях техники из-за уникального сочетания различных эксплуатационных характеристик. Эти полимеры обладают прекрасной термоокислительной стабильностью, устойчивостью к химическим реагентам и повышенной ударной вязкостью, в свете чего рассматриваются как перспективные конструкционные материалы. Они могут использоваться в чистом виде, а также в смесях с другими промышленными полимерами, такими как полиэфиримиды, полиимиды, полиарилаты. В этом случае образуются многофазные системы с прекрасной адгезией на границе раздела и с высокими физико-механическими показателями. Основным недостатком ПЭЭК является их высокая стоимость [1, 2].

Преимуществами ПЭЭК, в отличие от термопластов общего назначения, являются возможности длительной эксплуатации под нагрузкой при больших, чем обычно, температурах, лучшая химстойкость при этих температурах, высокая размерная стабильность, огнестойкость, низкое дымообразование [3, 4].

Основным производителем различных полиэфирэфиркетонов являются фирма Victrex (Великобритания) и ее дочерние фирмы. Отмечается, что они ежегодно расширяют производство ПЭЭК, и с каждым годом увеличивается спрос на последних [5]. ПЭЭК данной фирмы незаменимы при изготовлении подшипников, изолирующих вентилей для агрессивных жидкостей, штекерных разъемов для плотноупакованной электроники, деталей автоматической коробки передач городских автобусов фирм Deimler Benz, Volvo, Skania [6, 7].

О постоянном росте спроса на полиэфирэфиркетон Victrex свидетельствует увеличение объема продаж этого полимера в Великобритании 2005/2006 финансового года на 12% и на 11% в странах Европы. В этот же период наблюдается значительное увеличение объема продаж этого полимера в США [8, 9]. В это же время компания Degussa (Германия) создает предприятие в Китае с начальной мощностью 5000 т/г. [10]. К такому большому интересу способствует широкое применение ПЭЭК в ядерной промышленности [11]. Одна из компаний корпорации DEXMET Victrex Manufactured Limited выпускает спектр изделий из полиэфирэфиркетона под общей маркой VICTREX PEEK [12].

Классическими способами получения полиэфирэфиркетонов являются реакции нуклеофильного замещения, которая состоит в поликонденсации алколюлятов бисфенолов с ароматическими соединениями, содержащими подвижный атом галогена, активированный карбонильными группами, а также реакции электрофильного замещения по Фриделю-Крафту с использованием кислот Льюиса в качестве катализатора [13]. Существуют также многочисленные способы получения ПЭЭК, заключающиеся в усовершенствовании существующих, с целью получения лучших эксплуатационных характеристик. Синтез проводится в различных растворителях и температурных режимах, при разных соотношениях исходных мономеров и олигомеров, в одну или несколько стадий [14–18].

В работах [14, 15] ПЭЭК получают через стадию получения олигомера взаимодействием дифенолята с 4,4'-дихлорбензофеноном в апротонном диполярном растворителе. Полиэфир может быть получен с выделением олигомера и последующей его конденсацией с 4,4'-дифторбензофеноном или без выделения. Эти способы позволяют значительно уде-

шевить получение ароматических полиэфиркетонов за счет использования относительно дешевого дигалогенида.

Способ получения ПЭЭК по патенту [16] состоит в использовании избытка дигалогенида, что позволяет значительно сократить продолжительность синтеза.

Синтез ПЭЭК в среде N,N-диметилацетамида в присутствии карбоната калия позволяет проводить процесс в два этапа с использованием различных дигалогенидов. В результате оптимизации процесса синтеза ПЭЭК получают с высокой молекулярной массой, снижается себестоимость продукта и исключается процесс гелеобразования [17].

В работе [18] сочетание двух растворителей, диметилсульфоксида (ДМСО) на стадии получения олигокетонов, затем N,N-диметилацетамида (ДМАА), позволило получить ПЭЭК высокой молекулярной массы.

Полиэфирэфиркетон фирмы Victrex получают поликонденсацией 4,4'-дифторбензофенона с гидрохиноном в среде дифенилсульфона в атмосфере инертного газа (азота). Нагреванием реакционной массы до 180°C достигают получения прозрачного раствора, после чего добавляют соответствующее количество карбоната калия. Реакцию проводят по одному часу при 200°C, 250°C и 320°C. Полимер выгружают из реактора под давлением, превращают в порошок и для удаления растворителя и низкомолекулярного продукта промывают многократно ацетоном, водой и смесью ацетона с метанолом. ПЭЭК имеет температуру стеклования и плавления 140°C и 334°C соответственно [19].

Реакцией нуклеофильного замещения активированного арилгалогенида в ДМАА в присутствии карбоната калия синтезированы высокомолекулярные ПЭЭК на основе 4,4'-дифторбензофенона и ряда дифенолов. [20].

Для повышения растворимости ПЭЭК в работах [21–24] получены и исследованы полиэфир, содержащие метильные и другие алифатические группы в качестве боковых заместителей. Показано, что введение подобных заместителей существенно влияет на ряд характеристик полиэфиров, в том числе и на улучшение растворимости.

Поликонденсацией 1,1,1-[бис(4-гидроксифенил)-4'-пентадецилфенил]-этана и 1,1-бис(4-гидроксифенил)-3-пентадецилциклогексана с 4,4'-дифторбензофеноном получены органорастворимые ПЭЭК, содержащие боковые пентадецильные цепи [25]. Синтез проводился в ДМАА в присутствии безводного карбоната калия. Полученные аморфные полимеры с молекулярной массой 80–140 тыс. образуют прочные прозрачные пленки.

Растворимые фторсодержащие ПЭЭК получены взаимодействием 4,4'-дифторбензофенола, бисфенола А и гексафторбисфенола А в растворе тетраметилсульфона [26]. Методами ¹H ЯМР- и ИК-спектроскопии с фурие-преобразованием подтверждены структуры продуктов полимеризации. Исследованы структура, растворимость, физико-механические и термические свойства полимеров.

Синтезированы и исследованы самосшивающиеся гиперразветвленные полиэфирэфиркетоны с фенилэтильными и фторсодержащими концевыми группами [27, 28]. Гиперразветвленный (степень разветвления 0,666) полиэфирэфиркетон (ГПЭЭК), имеющий фторсодержащие концевые группы и боковые цепи 4-феноксифенила, синтезирован на основе 2-(4-феноксифенил)-1,4-дифенола и 1,3,5-трис[4-(4-фторбензоил)феноксифенил]-бензола. Блокированием концевых групп ГПЭЭК получен ГПЭЭК с концевыми фенильными группами, который имеет более высокую температуру стеклования и пониженную термостабильность. Сшивание полимера приводит к улучшению его свойств [28].

Высокоразветвленные и растворимые ПЭЭК с высокой прочностью синтезированы на основе бисфенолфлуорена, 1,1,1-трис(4-гидроксифенил)-этана, сульфированного дифторбензофенона и 4,4'-дифторбензофенона нуклеофильной поликонденсацией в присутствии карбоната калия [29]. Для повышения окислительной стабильности полимеров используют антиоксидант 1010. Полимеры хорошо растворяются в полярных органических растворителях и образуют прочные гладкие пленки поливом раствора.

В работах [30–32] взаимодействием 1,4-бис(4-фторбензил)нафталина с различными бисфенолами получены и исследованы ПЭЭК, содержащие звенья 1,4-нафталина. Показано, что деструкция начинается при температурах $>500^{\circ}\text{C}$, а термообработка при 260°C приводит к частичной сшивке.

Реакцией нуклеофильного замещения на основе 4-цианофенилгидрохинона получены новые полиэфирэфиркетоны, содержащие цианофенильную группу, которые имеют очень хорошие термическую, окислительную и объемную стабильность, а также малую набухаемость [33].

На основе бисфенола А, 4,4'-дифторбензофенона и бензимидазола получены полиэфирэфиркетоны, представляющие собой сополимеры с относительно высоким молекулярным весом [34].

Из бромметилированного ПЭЭК и 2-бензимидазолтиола получен привитой бензимидазолом ПЭЭК, изделия из которого характеризуются повышенными механическими свойствами и низким водопоглощением [35].

Содержание звеньев силана и сульфогруппы в основной и боковой цепи существенно улучшает ряд характеристик полиэфирэфиркетонов. Введение силана в основную цепь полиарилэфиркетонов способствует повышению растворимости полимеров (в N,N-диметилформамиде, N,N-диметилацетамиде, N-метил-2-пирролидоне, ДМСО) и повышает их термостабильность [36]. Поликонденсацией силилированного фенолфталеина, силилированного бисфенола, 5,5'-карбонилбис(2-фторбензолсульфонат)(4,4'-дифторбензофенонсульфоната) и 4,4'-дифторбензофенона получают сополимер полиэфирэфиркетона с контролируемой степенью сульфирования. Структура сополимера исследована методами ^1H ЯМР- и ИК-спектроскопии неполного внутреннего отражения [37].

В работе [38] из 2-(4-феноксифенил)-1,4-дифенола синтезирован полиэфирэфиркетон с пониженным значение диэлектрической постоянной.

Синтезированы и исследованы свойства большого количества полиэфирэфиркетонов, содержащих имидные звенья, аминогруппы, диазогруппы, а также звенья карбазолов [39–42]. Синтез полиэфирэфиркетонов новых типов осуществлен трехкомпонентной поликонденсацией бис(диазокетона) с дикарбоновыми кислотами и циклическими простыми эфирами (ТГФ или тетрагидропиран). Рассмотрен механизм реакции. В качестве примера в работе [41] описана поликонденсация диазоацетофенона с 4-трет-бутилбензойной кислотой, ТГФ и тетрагидропираном. Диазосодержащие полиэфирэфиркетоны характеризуются целым комплексом эксплуатационных характеристик. Полиэфирэфиркетоны, содержащие боковые звенья карбазола, получены на основе 9-(4-аминобензол)-карбазола, 4,4'-дифторбензофенона и 4,4'-изопропилиденбифенола [42]. Полимеры имеют высокий молекулярный вес, температуры стеклования и разложения $155\text{--}256^{\circ}\text{C}$ и $469\text{--}509^{\circ}\text{C}$ соответственно и обладают желто-зеленой флуоресценцией ($500\text{--}514\text{ нм}$) в растворе.

Реакцию полинитрозамещения ароматических динитропроизводных хлораля, в частности, 1,1-дихлор-2,2-ди(4-нитро-

рофенил)этилена и 4,4'-динитробензофенона с ароматическими бисфенолами, проводили при эквимольном соотношении исходных мономеров в среде N-метил-2-пирролидона при различных температурно-временных режимах. Полученные полиэфирэфиркетоны представляют интерес в качестве конструкционных пластмасс и пленочных материалов, способных работать длительное время при 200°C [43].

Для совершенствования способов синтеза и регулирования свойств полиэфирэфиркетонов на примере двухстадийного синтеза акцепторно-каталитической поликонденсацией получено большое количество ПЭЭК [44–53]. На первой стадии получали олигокетоны на основе бисфенола А, фенолфталеина, 1,1-дихлор-2,2-ди(п-оксифенил)этилена, 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-п-оксифенил)этилена и других диоксисоединений различной степени конденсации с концевыми гидроксильными группами. На второй стадии проводили конденсацию полученных олигокетонов с дихлорангидридами различных кислот, в том числе и кислоты с дихлорэтиленовой группой, взятых в эквимольных соотношениях. Синтез ПЭЭК проводили при комнатных условиях в среде 1,2-дихлорэтана. В качестве акцептора-катализатора использовали двойной избыток триэтиламина по отношению к олигокетонам. Полученные полиэфиры блочного строения хорошо растворимы во многих низкокипящих растворителях, обладают высокой термоокислительной стойкостью и огнестойкостью, способны к термоотверждению.

Основные производители ПЭЭК – фирма Victrex Deutschland и Фирма Victrex (Хофхейм), которые предлагают технический термопласт ПЭЭК. Полиэфирэфиркетон относится к специальным термопластам и отличается высокой теплоустойкостью (выше 250°C), отличной химической стойкостью, хорошей износостойкостью и стойкостью к гидролизу, минимальным дымообразованием при горении, высокими диэлектрическими свойствами. Сообщают [54–58], что ПЭЭК с тепловой формоустойчивостью $>150^{\circ}\text{C}$ вполне может заменять металл в деталях автомобилей. Химстойкость ПЭЭК сравнима только с фторопластами. Детали из ПЭЭК могут контактировать с маслом, жирами, тормозной жидкостью и др. Марки с высокой текучестью позволяют отливать тонкостенные детали, порошкообразным ПЭЭК можно покрывать горючие изделия.

Полиэфирэфиркетонам уделяют определенное внимание как полимерным материалам с высокими механическими характеристиками. Изучению механизма разрушения и модуля упругости, а также влиянию отжига на механическое поведение полиэфиров посвящены работы [59–63].

С использованием простых моделей, связывающих параметры растяжения, изучены механические свойства полимерных смесей [63]. Исследованы механические свойства смесей полиэфирэфиркетона и полиэфиркетона, полученных смешением в расплаве. Установлено, что с увеличением содержания полиэфиркетона прочность при растяжении, прочность и модуль упругости при изгибе повышаются, а модуль упругости при растяжении и ударная прочность смесей снижаются. Получена хорошая корреляция экспериментальных данных и результатов моделирования с использованием моделей, учитывающих нормализованные параметры растяжения.

Полиэфирэфиркетоны известны как износостойкие полимерные материалы. В связи с этим имеется большое количество научных работ, посвященных исследованию трибологических свойств ПЭЭК [64–69].

В работе [64] исследовано влияние давления контакта, молекулярного веса и условий изготовления на износостойкость и фрикционный перенос пленок полиэфирэфиркетона.

Изучена износостойкость пленок полиэфирэфиркетона (ПЭЭК), полученных от разных производителей. Проведен всесторонний анализ пленок фрикционного переноса во время испытания на износостойкость. Измерена толщина пленок фрикционного переноса с целью расчета средней толщины пленки для конкретных условий эксперимента. Изучены вязкоупругие свойства ПЭЭК, определены их молекулярный вес и степень кристалличности. Установлено, что на износ ПЭЭК значительное влияние оказывают контактное давление и молекулярный вес полимера, а не различия условий получения. Показано, что толщина пленок фрикционного переноса больше в местах, где направление скольжения было перпендикулярно направлению шероховатости контр тела, но средняя толщина пленки фрикционного переноса не коррелируется с величиной износа. Сделано заключение, что трибологические свойства ПЭЭК имеют сильную зависимость от морфологии и истории получения полимера.

Исследована морфология частиц износа ПЭЭК, образованных в условиях сухого скольжения, проведена ее корреляция с механизмами изнашивания [65].

Статистическими методами исследованы трибологические характеристики ПЭЭК [66]. Изучено влияние армирования (углеродное или стеклянное волокно) на характеристики трения и изнашивания ПЭЭК о стальную поверхность при длительном сухом скольжении [67].

В работах [68–69] сопоставлены трибологические свойства в сухом состоянии и в условиях смазки водой композитов на основе ПЭЭК, усиленных углеродными волокнами и нитевидными кристаллами титаната калия. Сделано заключение, что нанонаполнитель эффективно снижает коэффициент трения и повышает износостойкость полиэфирэфиркетона.

В работе [70] получены ориентированные пленки из ПЭЭК и изучено влияние кристаллизации и ориентации на механические характеристики пленочных материалов. Показано, что предел прочности на разрыв зависит от скорости, температуры и коэффициента растяжения. Установлено, что предел прочности на разрыв растянутых пленок (333 МПа) в четыре раза больше, чем нерастянутых пленок (87 МПа).

Для аморфных пленок из ПЭЭК исследована связь температуры вытяжки в интервале 20–280°C с критическим напряжением образования шейки [71]. В диапазоне 20–100°C критическое напряжение изменяется обратно пропорционально температуре вытяжки, а выше $T_{ст}$. ПЭЭК, равной 143°C, критическое напряжение пропорционально разнице между температурой вытяжки и $T_{ст}$.

Общепринятым способом повышения адгезионных характеристик покрытий из ПЭЭК является плазменная или иная обработка поверхности полимера [72–75, 94]. Экспериментально исследованы адгезионные свойства ПЭЭК, модифицированного обработкой атмосферной плазмой и плазмой низкого давления [72]. Поверхность листов из полиэфирэфиркетона обрабатывали атмосферной плазмой (30 и 60 сек) и плазмой низкого давления тлеющего разряда постоянного тока (30–480 сек). Установлено, что плазменная обработка приводит к увеличению общей энергии поверхности листового полиэфирэфиркетона, но в случае использования плазмы низкого давления это происходит только через 120 сек от начала обработки. Показано, что модифицированный полиэфирэфиркетон имеет повышенные адгезионные свойства.

В работе [73] проведен сравнительный анализ прочности автоадгезии обработанных плазмой пленок из аморфного и полукристаллического полиэфирэфиркетона. Пленки из полиэфирэфиркетона аморфной (АПЭЭК) и полукристалли-

ческой (ПКПЭЭК) структуры, обработанные ВЧ-плазмой, имеют высокую автоадгезию. Прочность адгезии пленок из АПЭЭК в два раза больше прочности адгезии пленок из ПКПЭЭК. Плазменная обработка приводит к снижению угла смачивания пленок водой и не влияет на шероховатость поверхности пленок. Обработанная пленка из ПКПЭЭК имеет повышенное содержание функциональных групп C=O. Концентрация азота на поверхности всех обработанных пленок имеет положительную корреляцию с прочностью их автоадгезии. Концентрация кислорода в поверхностных слоях пленок имеет отрицательную и положительную корреляцию с прочностью автоадгезии для пленок из ПКПЭЭК и АПЭЭК соответственно. Полученные результаты для полукристаллического полиэфирэфиркетона сопоставлены с адгезионными характеристиками пленок, обработанных аргонном, азотом и кислородом [74].

Исследована эрозия полиэфирэфиркетон под действием твердых частиц [76, 77]. Изучен процесс эрозии ПЭЭК под действием силикатного песка с размером частиц 200±50 мкм. Определено влияние угла падения (15–90°) и скорости подачи (25–66 м/сек) силикатного песка. Установлена максимальная скорость эрозии полимера, которая достигается при падении силикатного песка под углом 30°. Показано, что ПЭЭК имеет индукционный период при низкой скорости подачи силикатного песка под углом 90°. Найдена корреляция скорости эрозии и механических свойств и температуры стеклования полимеров. Морфология эродированной поверхности исследована в сканирующем электронном микроскопе и обсужден механизм повреждений.

Полиэфирэфиркетон характеризуется высокими показателями термостойкости и малым дымовыделением при горении. Изучению этих свойств уделено достаточное внимание исследователей [78–81]. Имеется обзор опубликованных результатов исследования горючести и термического разложения поли(окси-1,4-фениленокси-1,4-фениленкарбонил-1,4-фенилена), где рассмотрены механизмы горения и разложения полимера [78]. На основании опубликованных экспериментальных данных предложено объяснение образования идентифицированных основных и промежуточных продуктов на каждой стадии разложения полиэфирэфиркетона.

Изучены термическое разложение и горючесть полиэфирэфиркетона и композитов на его основе, содержащих углеродные или стеклянные волокна [79]. Исследованы методы ТГА, пиролиза, сжигания, проточной и конической калориметрии, тестированием предельного кислородного индекса и огнестойкости при вертикальном сжигании, горючесть и огнестойкость ПЭЭК и композитов на его основе, содержащих углеродные или стеклянные волокна. Обсуждена перспективность использования полимерных композитов с повышенной огнестойкостью вместо металлов.

В работах [80, 81] исследована термостабильность и ускоренная деструкция композитов на основе полиэфирэфиркетона как способ рециклизации полимера. Изучено поведение ПЭЭК, упрочненного углеродным волокном [80]. Предложен механизм реакции разложения ПЭЭК. Установлено, что фенол и дибензофуран являются основными продуктами разложения полимера.

Исследованию термического, механического, радиохимического старения ПЭЭК и композитов на их основе посвящены работы [82–86]. Изотермическое физическое старение ПЭЭК исследовано с применением дробной модели Максвелла [82]. Проведено моделирование механического старения и изучено влияние термического старения [84–86] на ПЭЭК.

Как и другие промышленные полимеры, полиэфирэфиркетоны также могут быть стабилизированы. В работе [87] дана оценка стабилизации ПЭЭК различными антиоксидантами. С целью повышения стабильности полиэфирэфиркетонов изучены антиоксиданты двух типов: первичные и вторичные антиоксиданты. Изучено влияние антиоксидантов на свойства ПЭЭК. Для исследования механизма стабилизации использованы такие методы как: реометрия, термогравиметрический анализ и электронный парамагнитный резонанс (ЭПР). Полученные результаты свидетельствуют о том, что применение фосфорсодержащих антиоксидантов более эффективно для улучшения показателей устойчивости ПЭЭК, чем применение фенольного антиоксиданта (как для улучшения стабильности плавления, так и термической стабильности), при этом наибольшая термическая стабильность наблюдалась в образце ПЭЭК, содержащем 0,07% (массовая доля) фосфорсодержащего антиоксиданта благодаря уменьшению плотности свободных радикалов, что подтверждено методом ЭПР. Кроме того, не обнаружено очевидных изменений в механических свойствах ПЭЭК, содержащих антиоксиданты, по сравнению с исходными образцами ПЭЭК.

Для достижения определенных целей часто полимерные материалы подвергают лазерной обработке, облучению ионными пучками и другим воздействиям. Для использования в медицинской промышленности трансмиссионной лазерной сварке подвергнуты аморфный и полукристаллический полиэфирэфиркетоны [88]. Изучено влияние интенсивности лазерного излучения (10 и 20 Вт), скорости сканирования (4, 8, 16, 32 и 64 мм/с) и морфологии материала (аморфный и полукристаллический) на прочность соединения внахлестку полиэфирэфиркетонов. Показано, что наивысшая прочность (22–25 МПа для полукристаллического и 12–19 МПа для аморфного) достигается при скорости сканирования 4 и 8 мм/с. Установлено, что интенсивность лазерного излучения не оказывает существенного влияния на прочность сварки.

Исследованы микроструктура и физико-механические свойства подвергнутых лазерному оплавлению газопламенных покрытий на основе полиэфирэфиркетона [89]. Изучены оптические и теплофизические свойства полиэфирэфиркетона, облученного ионами H^+ , H_2^+ и He^+ с энергией 1 МэВ [90]. Оптическая плотность всех образцов линейно возрастает с ростом поглощенной дозы. Для полиэфирэфиркетона наблюдается сшивание под действием ионного облучения. Показано, что при одинаковой энергии ионного пучка более значительные эффекты наблюдаются для более тяжелых ионов.

В работах [91–93] изучена зависимость некоторых характеристик полиэфирэфиркетонов от степени их разветвленности и значения молекулярных масс. Методами ИК-спектроскопии с фурье-преобразованием, оптической микроскопии, широкоугольного рассеяния рентгеновских лучей и ДСК исследовано влияние молекулярного веса полиэфирэфиркетонов на их кристаллизацию, морфологию и плавление. Показано, что с увеличением молекулярного веса достигаются максимальные величины степени кристалличности и постепенный переход от уменьшения к росту температуры плавления. Зафиксировано уменьшение толщины ламелей и радиуса сферолитов, что связывают с уменьшением мобильности цепи.

Методами ДСК и ТГА исследованы термические свойства сверхразветвленных полиэфирэфиркетонов с концевыми атомами фтора (I) и концевыми фенилэтильными группами (II). Показана возможность сшивания метильного производного I с образованием сетчатого полимера с низкой сте-

пенью сшивания. Возможно самосшивание II и встраивание метильного производного I. После сшивания температура стеклования полимера повышалась на 115°C. Сшитый при температуре 310°C (1 час) II имел температуру потери 5% и 10% массы 473°C и 503°C соответственно. Отвержденные полимеры имели хорошую химическую стойкость и стойкость к растворителям [93].

Фирма "Victrex plc" выпустила новое семейство легко текучих полиэфирэфиркетонов Victrex-PEEK, предназначенных для литья под давлением тонкостенных изделий [94]. Эти новые полимеры особенно пригодны для изготовления комплексно оформленных деталей без их ослабления при термической обработке. Продукция на основе Victrex 90 имеет меньший молекулярный вес, чем другие Victrex-PEEK, но обладают эквивалентными механическими, термическими, химическими и электрическими свойствами. Victrex 90 позволяет путем литья под давлением изготавливать детали с толщиной стенки меньше 0,2 мм. Количество наполнителей в материале, например, волокнистых, может достигать 60%.

Исследовано [95] влияние параметров процесса формования волокон из расплава различных марок ПЭЭК на их формуемость. С целью выбора наиболее пригодной марки ПЭЭК для формования волокон из расплава определены термические и реологические свойства различных типов ПЭЭК. Тесты на формуемость показали, что наиболее пригодной маркой является Victrex 151G. Волокна диаметром 18 мкм с лучшими свойствами получены при формовании через фильеру 30/1 мм капилляр при температуре 400°C. При ограничении параметров системы формования наблюдается изменение толщины волокон и ухудшается стабильность формования. Низковязкие марки ПЭЭК имеют хорошую формуемость, однако одиночные нити имеют среднюю механическую прочность, и их прочность на растяжение составляет ~280 МПа.

Исследована возможность многократной переработки изделий из полиэфирэфиркетона литьем под давлением путем сравнения их механических свойств после каждого цикла [96]. Установлено, что свойства материала остаются неизменными после трех циклов литья и дробления.

Выпускаемый фирмой Victrex Deutschland GmbH полиэфирэфиркетон применяется для изоляции проводов, облицовки вентилях для агрессивных сред, штекерных разъемов для электроники и т. д. [97]. Сообщают, что для защиты проводов, оптических волокон, используемых в космической и оборонной технике, получают гофрированные шланги из ПЭЭК Victrex.

Легкая стерилизуемость и физиологическая нейтральность ПЭЭК открывает широкую возможность их применения в медицине [7]. Фирма Victrex (Хофхейм) выпускает ПЭЭК для изготовления медицинских инструментов, стерилизуемых перегретым паром. Этот материал успешно выдержал испытания на биосовместимость [98]. Для лапароскопической хирургии применяют полиэфирэфиркетон фирмы Victrex, имеющий достаточную прочность и допускающий 200 стерилизаций в автоклаве [99].

Та же фирма выпускает ПЭЭК, который используется для изготовления протезов органов человека благодаря биологической совместимости, высокой прочности и отличным трибологическим свойствам. С использованием ПЭЭК фирма Ensinger изготавливает миниатюрные трубочки для эндоскопии [100].

В работах [101–103] показано широкое применение ПЭЭК в ортопедии, зубопротезировании и т.д. благодаря высокой прочности, эластичности, биосовместимости и легкости.

Дан обзор современного состояния использования полиэфирэфиркетонных биоматериалов. Изучены [104–107] возможности использования полиэфирэфиркетон в качестве материала хирургического инструмента.

Полиэфирэфиркетоны являются незаменимыми материалами для изготовления различных деталей автомобиля [7, 108–110]. ПЭЭК фирмы Victrex (Великобритания) используется для изготовления деталей автоматической коробки передач Ecomat городских автобусов [7].

Сообщают [109], что для масляного фильтра грузового автомобиля "Мерседес-Бенц" используют упрочненный стекловолокном полиэфирэфиркетон PEEK-450GL-130, обладающий высокой механической прочностью, теплостойкостью >300°C и высокой химической стойкостью при возможном длительном введении горячего масла при >180°C. Резервуары (топливные баки и др.), имеющие высокие механические свойства и обладающие самогерметизирующими свойствами, изготавливают из многослойного материала, содержащего пленки полиэфирэфиркетона [110].

Полиэфирэфиркетоны широко применяются в нефтяной и газовой промышленности в качестве деталей клапанов, уплотнителей и покрытий. Фирмой Uni-Seal Valve (США) разработан материал Victrex (полиэфирэфиркетон) для деталей клапанов, в частности пластин [111].

Предложен новый материал покрытия дисков для поворотных дисковых затворов [112]. Приведены отличительные особенности материала. Проведено сравнение данного материала с другими полимерами.

Фирмами VICOTETM и Adelmhelm разработаны новые антиадгезионные и антифрикционные покрытия, базирующиеся на полиэфиркетоне [113].

Сообщается [114], что фирма Tech Line Coatings представила новый спектр дисперсионных полимерных покрытий на основе полиэфирэфиркетона.

Для новейшего поколения плазма-режущего оборудования фирма ESAB, производитель сварочного оборудования, применяет полиэфирэфиркетон в качестве электрического изолятора [115].

Исследовано получение питьевой воды с помощью полимеров. Представлены разработки и пилотные модули опреснения морской воды с помощью полимерной пленки из полиэфирэфиркетон [116]. Технология основана на процессах термопереноса. Работы проводились на кафедре теплотехники Технического университета Кайзерслаутерна (Германия).

В работе [117] даны рецептура и методика получения полимерного материала для изготовления держателей полупроводников при механохимической полировке.

Огромное количество научных публикаций посвящено применению ПЭЭК [118,119] в спиртовых топливных элементах. Мембрана из ПЭЭК оказалась перспективным протонообменным мембранным материалом для метанольного топливного элемента прямого действия.

Получены мембраны на основе полиэфирэфиркетона, сульфированного концентрированной серной кислотой, для использования в ванадиевых проточных редокс-аккумуляторах [120].

Широкое применение в промышленности находят различные композиционные материалы на основе полиэфирэфиркетон с комплексом термических, механических и электрических свойств. Получены и изучены свойства композиционных материалов с высокими характеристиками на основе нитрида алюминия и ПЭЭК [121, 122]. Получены высококачественные микро- и нанокомпозиты для трибологических целей.

Литература

1. Harris J. E., Robenson L. M. Blends of poly(aryl ether ketones) Multiphase Macromol. Syst.: Proc. Int. Symp. 14th Bienn. Meet. Div. Polym. Sci. Amer. Chem. Soc., San Diego, Calif., Nov. 19-23, 1988. New York, London. 1989, с. 519-546.
2. Beck Henry Nelson, Nowak Robert M. Process for preparing articles of crystallized poly(ether ether ketone)-type polymers and the articles prepared thereby Заявка 0429688 ЕПВ, МПК 5 С 08 J 7/02, D 01 F 6/66. The Dow Chemical Co. N 89121798.6; Заявл. 25.11.89; Оpubл. 5.6.91. EP
3. Werdinger W. High temperature performing plastics ATA Ind. Automot.. 1991. 44, N 11, с. 757-762.
4. Bhardwaj J. S. Тенденции развития. New polymeric materials: Recent developments Res. and Ind. 1994. 39, N 1, с. 1-5.
5. Victrex to float. Chem. Brit. 1996. 32, N 1, с. 20.
6. Spezialpolymer halt aggressiven Flüssigkeiten stand Ind.-Anz.. 1996. 118, N 45, с. 65.19.21.
7. Walker A. Victrex PEEK resi aplikacni problemy Plasty a kauč. 1996. 33, N 8, с. 247.
8. Victrex results strong. ICIS Chem. Bus. 2006. 1, N 14, с. 11.
9. Chen Lei, Zeng Liming, Luo Lan, Zang Chao. Suliao keji=Plast. Sci. and Technol. 2009. 37, N 12, с. 74-78.
10. Williams Dede. Taking a PEEK into China. Eur. Chem. News. 2005. 83, N 2165, с. 30-31.
11. Shukla Devesh, Negi Singh Yuvraj, Sen Uppadhyaya Jugendra, Kumar Vijai. Synthesis and modification of poly(ether ether ketone) and their properties: A review. Polym. Rev. 2012. 52, N 2, с. 189-228.
12. High performance polymer to its PolyGrid portfolio. Plast. Eng. 2013. 69, N 2, с. 40-41.
13. Шаов А.Х., Хараев А.М., Микитаев А.К., Карданов А.З., Хасбулатова З.С. Ароматические полиэфиркетоны и полиэфирэфиркетоны. Пласт.массы. 1990, № 11, с.14-18.
14. Патент 2383559 РФ. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Микитаев А.К. Способ получения полиэфиркетон. Оpubл. 10. 03.2010. Бюл. № 7.
15. Патент 2394847 РФ. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Микитаев А.К. Способ получения полиэфиркетон. Оpubл. 20.07.2010. Бюл. № 20.
16. Патент 2427591 РФ. Хараев А.М., Бажева Р.Ч. Способ получения ароматического полиэфиркетона. Оpubл. 27.08.2011. Бюл. № 24.
17. Патент 2494118 РФ. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Хочуев И.Ю. Способ получения полиэфиркетон. Оpubл. 29.09.2013. Бюл. № 27.
18. Патент 2505557 РФ. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Лукожев Р.В. Способ получения полиэфиркетон. Оpubл. 27.01.2014. Бюл. № 29.
19. EP0001879 B2. Thermoplastic aromatic polyetherketones, a method for their preparation and their application as electrical insulants. John Brewster Rose, Philip Anthony Staniland
20. Шапошникова В.В., Шарапов Д.С., Каибова И.А. Синтез аморфных блоксополиарилэфиркетон и их свойства. Высокомолекул. соед. 2007. 49, N 10, с. 1757-1765.
21. Tong Yong-fen, Song Cai-sheng, Wen Hong-li, Chen Lie, Liu Xiao-ling. Gaofenzi cailiao kexue yu gongcheng=Polym Mater. Sci. Technol. 2005. 21, N 2, с. 162-165.
22. Francis Bejoy, Rao V. Lakshmana, Jose Seno, Catherine Bina K., Ramaswamy R., Jose Jesmy, Thomas Sabu. Poly(ether ether ketone) with pendent methyl groups as a toughening agent for amine cured DGEBA epoxy resin. J. Mater. Sci. 2006. 41, N 17, с. 5467-5479.
23. Bi Da-Wu, Na Hui. Gaodeng xuexiao huaxun xuebao=Chem. J. Chin. Univ. 2007. 28, N 12, с. 2398-2402.
24. Yu Hao, Wang Linghua, Wang Zhonggang, Han Xiuyou, Zhao Mingshan. Alkyl-substituted carboxyl-containing polyaryletherketones and the crosslinking modifications with various bisphenols: Preparation and optical properties. Polymer. 2010. 51, N 14, с. 3269-3276.
25. More Arvind S., Pasale Sharad K., Honkhambe Pandurang N., Wadgaonkar Prakash P. Synthesis and characterization of organo-soluble poly(ether ether ketone)s and poly(ether ether ketone)s containing pendant pentadecyl chains. J. Appl. Polym. Sci. 2011. 121, N 6, с. 3689-3695.
26. Zhang Peng, Liu Xin-Cai, Li Peng, Zhou Hong-Wei, Chen Chun-Hai. Gaodeng xuexiao huaxun xuebao=Chem. J. Chin. Univ. 2008. 29, N 4, с. 865-867.
27. Chen Jie, Zhang Chun-ling, Ma Xiao-ye, Wang Li-feng, Jiang Zhen-hua. Jilin daxue xuebao. Lixue ban=J. Jilin Univ. Sci. Ed.. 2008. 46, N 2, с. 346-350.

28. Mu Jianxin, Ma Xiaoye, Zhang Chunling, Wu Weichun, Chen Jie, Jiang Zhenhua. *Gaofenzi xuebao=Acta polym. sin.* 2006, N 1, c. 168-172.
29. Wang Lei, Li Ke, Zhu Guangming, Li Junqin. Preparation and properties of highly branched sulfonated poly(ether ether ketone)s doped with antioxidant 1010 as proton exchange membranes. *J. Membr. Sci.* 2011. 379, N 1-2, c. 440-448.
30. Zhang Yun-He, Wang Dong, Niu Ya-Ming, Wang Gui-Bin, Jiang Zhen-Hua. *Gaodeng xuexiao huaxun xuebao=Chem. J. Chin. Univ.* 2005. 26, N 7, c. 1378-1380.
31. Niu Ya-ming, Zhang Yun-he, Chen Xing-bo, Wang Gui-bin, Jiang Zhen-hua. Synthesis and thermal crosslinking behavior of poly(aryl ether ketone)s containing 1,4-naphthalene moieties. *Chem. Res. Chin. Univ.* 2005. 21, N 1, c. 109-113.
32. Honkhambe P. N., Pasale S. K., Bhairamadgi N. S., Kumbhar K. P., Salunkhe M. M., Wadgaonkar P. P. Poly(ether ether ketone)s and poly(ether ether ketone)s containing cardo decahydronaphthalene groups: Synthesis and characterization. *J. Appl. Polym. Sci.* 2011. 122, N 3, c. 1607-1613.
33. Guo Meimei, Liu Baijun, Guan Shaowei, Li Long, Liu Chang, Zhang Yunhe, Jiang Zhenhua. Novel sulfonated poly(ether ether ketone)s containing nitrile groups and their composite membranes for fuel cells. *J. Power Sources.* 2010. 195, N 15, c. 4613-4621.
34. Wang Zhipeng, Wang Feifei, Wang Honghua, Zhou Guangyuan. Preparation and characterization of poly(aryl ether ketone) containing bisphenol A and benzimidazolone. *Yingyong huaxue=Chin. J. Appl. Chem.* 2015. 32, N 5, c. 504-509.
35. Li Hongtao, Zhang Gang, Ma Wenjia, Zhao Chengji, Zhang Yang, Han Miaomiao, Zhu Jing, Liu Zhongguo, Wu Jing, Na Hui. Composite membranes based on a novel benzimidazole grafted PEEK and SPEEK for fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2010. 35, N 20, c. 11172-11179.
36. Gao Zi-Hong, Fan Xing-He, Chen Xiao-Fang, Zhou Qi-Feng. *Gaodeng xuexiao huaxun xuebao=Chem. J. Chin. Univ.* 2005. 26, N 8, c. 1579-1581, 4 ил. Библ. 15.
37. Lakshmi Muthu R. T. S., Meier-Haack Jochen, Schlenstedt K., Vogel C., Choudhary V., Varma I. K. Sulphonated poly(ether ketone) copolymers: Synthesis, characterization and membrane properties. *J. Membr. Sci.* 2005. 261, N 1-2, c. 27-35.
38. Wang Yang, Mu Jian-Xin, Zhu Cun-Sheng, Jiang Zhen-Hua. *Gaodeng xuexiao huaxun xuebao=Chem. J. Chin. Univ.* 2005. 26, N 3, c. 586-588.
39. Zhong Ming, Yi Zhi-Qun, Zhan Yu-Lin, Wen Hong-Li, Song Cai-Sheng. Synthesis and properties of poly(ether ether ketone) containing imide moiety. *Yingyong huaxue=Chin. J. Appl. Chem.* 2009. 26, N 11, c. 1273-1276.
40. Wang Jing, Zhao Chengji, Zhang Gang, Zhang Yang, Ni Jing, Ma Wenjia, Na Hui. Novel covalent-ionically cross-linked membranes with extremely low water swelling and methanol crossover for direct methanol fuel cell applications. *J. Membr. Sci.* 2010. 363, N 1-2, c. 112-119.
41. Ihara Eiji, Hara Yuji, Itoh Tomomichi, Inoue Kenzo. Three-component polycondensation of bis(diazoketone) with dicarboxylic acids and cyclic ethers: synthesis of new types of poly(ester ether ketone)s. *Macromolecules.* 2011. 44, N 15, c. 5955-5960.
42. Chen Zheng, Ono Robert J., Wiggins Kelly M., Cui Honglei, Rong Changru, Bielawski Christopher W., Jiang Zhenhua. Synthesis and characterization of polyketones containing pendant carbazoles. *Polymer.* 2011. 52, N 8, c. 1731-1737.
43. Кумыков Р.М., Вологиров А.К., Иттиев А.Б., Русанов А.Л. Простые ароматические полиэфирсы и полиэфиркетоны на основе динитропроизводных хлораля. Новые полимерные композиционные материалы: Матер. 2 Всеросс. науч-практ конф., Нальчик, 12-14 июля, 2005. Нальчик. КБГУ, 2005, с. 225-228.
44. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Казанчева Ф. К., Хараева Р.А., Бахов Р.Т. Ароматические полиэфиркетоны и полиэфирэфиркетоны как перспективные термостойкие конструкционные материалы. Новые полимерные композиционные материалы: Матер. 2 Всеросс. науч-практ. конф., Нальчик, 12-14 июля, 2005. Нальчик. КБГУ, 2005, с. 68-72.
45. Патент 2529030 РФ. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Лукожев Р.В., Керефова Л.Ю. Огнестойкий ненасыщенный полиэфиркетон. Оpubл. 27.09.2014. Бюл № 27.
46. Патент 2476453 РФ. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Хараева Р.А., Керефова Л.Ю. Ароматические блок-сополиэфиркетоны. Оpubл. 27.02.2013. Бюл № 6.
47. Патент 2493178 РФ. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Бегиева М.Б. Ненасыщенные блок-сополиэфиркетоны. Оpubл. 20.09.2013. Бюл № 26.
48. Патент 2497839 РФ. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Казанчева Ф.К., Лукожев Р.В. Огнестойкие блок-сополиэфиркетоны. Оpubл. 10.11.2013. Бюл № 31.
49. Патент 2497841 РФ. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Хараева Р.А., Лукожев Р.В. Ненасыщенные блок-сополиэфирсульфоны. Оpubл. 10.11.2013. Бюл № 31.
50. Патент 2506280 РФ. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Хараева Р.А. Ароматические блок-сополиэфирсы. Оpubл. 10.02.2014. Бюл № 4.
51. Патент 2520565 РФ. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Дышкева Р.А. Ароматические блок-сополиэфирсы. Оpubл. 27.06.2014. Бюл № 14.
52. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Инаркиева З.И., Казанчева Ф.К. Синтез и свойства галогенсодержащих полиарилэфиркетонов. Известия КБГУ. Т.6, № 1, с. 84-87.
53. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Хараева Р.А., Лукожев Р.В., Инаркиева З.И. Синтез и свойства ненасыщенных блок-сополиэфиркетонов. Пласт. массы, 2016, № 1-2, с. 24-27.
54. Kitano Takeshi. Yuatsu to kukiatsu=J. Jap. Hydraul. and Pneum. Soc. 1993. 24, N 1, c. 56-64.
55. Hochleistungspolymere Plastverarbeiter. 1995. 46, N 10, c. 266.
56. Reimer W., Weidig R. PEEK ersetzt Metall Kunststoffe. 1996. 86, N 4, c. 528.
57. Reimer W., Weidig R. Polyetheretherketon (PEEK) Kunststoffe. 1996. 86, N 10, c. 1540-1544.
58. Peek substituiert Stahl. Kunststoffe. 1998. 88, N 2, c. 216.
59. Saib K. S., Evans W. J., Isaac D. H. Fracture mechanisms in short carbon fibre reinforced peek composites 20th Bienn. Conf. Carbon, Santa Barbara, Calif., June 23-28, 1991: Extend. Abstr. and Program. - [St. Marys (Pa)]. [St. Marys (Pa)]. [1991], c. 272-273.
60. Nishino Takashi, Tada Kazuhiro, Nakamae Katsuhiko Elastic modulus of crystalline regions of poly(ether ether ketone), poly(ether ketone) and poly(p-phenylene sulphide) Polymer. 1992. 33, N 4, c. 736-743.
61. Jar P.-Y., Kausch H.-H. Annealing effect on mechanical behavior of PEEK J. Polym. Sci. B. 1992. 30, N 7, c. 775-778.
62. Reyna-Valencia A., Kaliaguine S., Bousmina M. Structural and mechanical characterization of poly(ether ether ketone) (PEEK) and sulfonated PEEK films: effects of thermal history, sulfonation, and preparation conditions. *J. Appl. Polym. Sci.* 2006. 99, N 3, c. 756-774.
63. Mandal Subhash, Alam Sarfaraz Mechanical properties of poly(ether ether ketone)/poly(ether ketone) blends: use of simple models relating normalized tensile parameters. *J. Appl. Polym. Sci.* 2010. 117, N 2, c. 849-856.
64. Laux K.A., Schwartz C. J. Effects of contact pressure, molecular weight, and supplier on the wear behavior and transfer film of polyetheretherketone (PEEK). *Wear.* 2013. 297, N 1-2, c. 919-925.
65. Zhang G., Schlarb A. K. Morphologies of the wear debris of polyetheretherketone produced under dry sliding conditions: Correlation with wear mechanisms. *Wear.* 2009. 266, N 7-8, c. 745-752.
66. Davim Paulo J., Cardoso Rosaria. Tribological behaviour of the composite PEEK-CF30 at dry sliding against steel using statistical techniques. *Mater. and Des.* 2006. 27, N 4, c. 338-342.
67. Davim J. Paulo, Cardoso Rosaria. Effect of the reinforcement (carbon or glass fibres) on friction and wear behaviour of the PEEK against steel surface at long dry sliding. *Wear.* 2009. 266, N 7-8, c. 795-799.
68. Jia Jun-hong, Chen Jian-min, Zhou Hui-di, Zhang Ding-jun, Gu Yu-huan. *Gaofenzi cailiao kexue yu gongcheng=Polym Mater. Sci. Technol.* 2005. 21, N 2, c. 208-212.
69. Xie Guang-You, Zhong Ying-Jie, Sui Guo-Xin, Yang Rui. Mechanical properties and sliding wear behavior of potassium titanate whiskers-reinforced poly(ether ether ketone) composites under water-lubricated condition. *J. Appl. Polym. Sci.* 2010. 117, N 1, c. 186-193.
70. Li W., Wang G., Jiang Z., Liu C., Huo P., Zhang S. Preparation and characterization of high-strength poly(ether ether ketone) films. *J. Appl. Polym. Sci.* 2014. 131, N 9, c. 401.
71. Kunugi Toshio, Suzuki Akihiro, Hayakawa Tomohiro Relation between drawing temperature and critical necking tension on zone-drawing for polyether ether ketone films Kobunshi ronbunshu. 1992. 49, N 6, c. 541-545.

72. Jha S., Bhowmik S., Bhatnagar N., Bhattacharya N.K., Deka U., Iqbal H.M.S., Benedictus R. Experimental investigation into the effect of adhesion properties of PEEK modified by atmospheric pressure plasma and low pressure plasma. *J. Appl. Polym. Sci.* 2010. 118, N 1, c. 173-179.
73. Zhang S., Awaja F., James N., McKenzie D. R., Ruys A. J. A comparison of the strength of autohesion of plasma treated amorphous and semi-crystalline PEEK films. *Polym. Adv. Technol.* 2011. 22, N 12, c. 2496-2502.
74. Zhang Shengnan, Awaja Firas, James Natalie, McKenzie David R., Ruys Andrew J. Autohesion of plasma treated semi-crystalline PEEK: Comparative study of argon, nitrogen and oxygen treatments. *Colloids and Surfaces. A.* 2011. 374, N 1-3, c. 88-95.
75. Hallmann Lubica, Mehl Albert, Sereno Nuno, Hammerle Christoph H.F. The improvement of adhesive properties of PEEK through different pre-treatments. *Appl. Surface Sci.* 2012. 258, N 18, c. 7213-7218.
76. Arjula Suresh, Harsha A. P., Ghosh M. K. Solid-particle erosion behavior of high-performance thermoplastic polymers. *J. Mater. Sci.* 2008. 43, N 6, c. 1757-1768.
77. Suresh Arjula, Harsha A. P., Ghosh M. K. Solid particle erosion of unidirectional fibre reinforced thermoplastic composites. *Wear.* 2009. 267, N 9-10, c. 1516-1524.
78. Patel Parina, Hull Richard T., McCabe Richard W., Flath Dianne, Grasmeyer John, Percy Mike. Mechanism of thermal decomposition of poly(ether ether ketone) (PEEK) from a review of decomposition studies. *Polym. Degrad. and Stab.* 2010. 95, N 5, c. 709-718.
79. Patel Parina, Hull T. Richard, Lyon Richard E., Stoliarov Stanislav I., Walters Richard N., Crowley Sean, Safronova Natalia. Investigation of the thermal decomposition and flammability of PEEK and its carbon and glass-fibre composites. *Polym. Degrad. and Stab.* 2011. 96, N 1, c. 12-22.
80. Phillips Richard, Glauser Thierry, Manson Jan-Anders E. Thermal stability of PEEK/carbon fiber in air and its influence on consolidation. *Polym. Compos.* 1997. 18, N 4, c. 500-508.
81. Dandy L. O., Oliveux G., Wood J., Jenkins M. J., Leeke G. A. Accelerated degradation of Polyetheretherketone (PEEK) composite materials for recycling applications. *Polym. Degrad. and Stab.* 2015. 112, c. 52-62.
82. Richaud Emmanuel, Ferreira Paulo, Audouin Ludmila, Colin Xavier, Verdu Jacques, Monchy-Leroy Carole. Радиохимическое старение простого полиэфирэфиркетона. *Radiochemical ageing of poly(ether ether ketone).* *Eur. Polym. J.* 2010. 46, N 4, c. 731-743.
83. Hou Tingting, Chen Hongshan. Isothermal physical aging of PEEK and PPS investigated by fractional Maxwell model. *Polymer.* 2012. 53, N 12, c. 2509-2518.
84. Guo Yunlong, Wang Ni, Bradshaw Roger D., Brinson Catherine L. Modeling mechanical aging shift factors in glassy polymers during nonisothermal physical aging. I. Experiments and KAHR-ate model prediction. *J. Polym. Sci. B.* 2009. 47, N 3, c. 340-352.
85. Buggy M., Carew A. The effect of thermal ageing on carbon fibre-reinforced polyetheretherketone (PEEK): Part I. Static and dynamic flexural properties. *J. Mater. Sci.* 1994. 29, N 7, c. 1925-1929.
86. Ma C.-C. M., Lee C.-L., Shen H.-C., Ong C.-L. Hugrothermal behavior of carbon fiber reinforced polyether ether ketone (PEEK) and polyphenylene sulfide (PPS) composites ANTEC'90: *Plast. Environ. : Yesterday, Today and Tomorrow. Soc. Plast. Eng.: 48th Annu. Techn. Conf. and Exhib. Dallas, Tex., May 7-11, 1990: Conf. Proc.. Brookfield (Conn.).* 1990, c. 1279-1285.
87. Zhou Zheng, Zhou Fu-gui, Zhang Shu-ling, Mu Jian-xin, Yue Xi-gui, Wang Gui-bin. Evaluation of stabilization performances of antioxidants in poly(ether ether ketone). *Chem. Res. Chin. Univ.* 2012. 28, N 5, c. 907-911.
88. Amanat Negin, Chaminade Cedric, Grace John, McKenzie David R., James Natalie L. Transmission laser welding of amorphous and semi-crystalline poly-ether-ether-ketone for applications in the medical device industry. *Mater. and Des.* 2010. 31, N 10, c. 4823-4830.
89. Zhang Chao, Zhang Ga, Ji Vincent, Liao Hanlin, Costil Sophie, Coddet Christian. Microstructure and mechanical properties of flame-sprayed PEEK coating remelted by laser process. *Progr. Org. Coat.* 2009. 66, N 3, c. 248-253.
90. Shukushima Satoshi, Ueno Keiji. Ion beam irradiation effects on aromatic polymers: [Pap.] 6th Jap.-China Bilateral Symp. *Radiat. Chem., Tokyo, Nov. 6-11, 1994 JAERI-Conf.* 1995, N 95 - 003, c. 260-264.
91. Lu Qianshu, Yang Zhenguo, Li Xiaohui, Jin Shilei. Synthesis, morphology, and melting behavior of poly(ether ether ketone) of different molecular weights. *J. Appl. Polym. Sci.* 2009. 114, N 4, c. 2060-2070.
92. High-temperature engineering polymers. Pt II High-Tech. *Mater. Alert.* 1991. 8, N 12, c. 5-6.
93. Chen Jie, Mu Jianxin, Jiang Zhenhua. Gaofenzi cailiao kexue yu gongcheng=Polym Mater. Sci. Technol. Eng. 2013. 29, N 6, c. 58-61.
94. Polyetheretherketone zum Spritzgießen dunnwandiger Komponenten. *Galvanotechnik.* 2006. 97, N 6, c. 1478-1479.
95. Myllari V., Skrifvars M., Syrjala S., Jarvela P. The effect of melt spinning process parameters on the spinnability of polyetheretherketone. *J. Appl. Polym. Sci.* 2012. 126, N 5, c. 1564-1571.
96. McLauchlin A. R., Ghita O. R., Savage L. Studies on the reprocessability of poly(ether ether ketone) (PEEK). *J. Mater. Process. Technol.* 2014. 214, N 1, c. 75-80.
97. Spezialpolymer halt aggressiven Flüssigkeiten stand Ind.-Anz. 1996. 118, N 45, c. 65.
98. HeiSSdampfsterilisierbar. *Kunststoffe.* 1996. 86, N 1, c. 84.
99. Fest und sterilisierbar Kunststoffe. 1999. 89, N 5, c. 118.
100. Ramlow Gerhard Hochleistungskunststoffe Kunststoffe. 2001. 91, N 9, c. 257-258.
101. Kurtz Steve. Advances in PEEK biomaterials for implant applications. *Plast. Eng.* 2012. 68, N 2, c. 151.
102. Шереметьев С.В., Сергеева Е.А., Бакирова И.Н., Зенитова Л.А., Абдуллин И.Ш. Использование полиэфирэфиркетона в медицине и других отраслях промышленности. *Обзор. Вестн. Казан. технол. ун-та.* 2012. 15, N 20, c. 164-167.
103. Shanmuga Sundar Sarvanabhavan, Saangeetha Dharmalingam. Investigation on sulphonated PEEK beads for drug delivery, bioactivity and tissue engineering applications. *J. Mater. Sci.* 2012. 47, N 6, c. 2736-2742.
104. PEEK-v lekárskech pomuckach Plasty a kauc. 1999. 36, N 7, c. 205.
105. Даутова А.Н., Янов В.В., Бакирова И.Н., Зенитова Л.А. Исследование возможности использования полимеров в качестве материала хирургического инструмента. Юбилейная научная школа-конференция "Кирпичниковские чтения по химии и технологии высокомолекулярных соединений", Казань, 2013: Сб. материалов. Казань. 2013, c. 76-78.
106. Абдуллин И.Ш., Даутова А.Н., Янов В.В., Зенитова Л.А. Металлозамещающие полимеры для изготовления хирургического инструмента. 7 Международная научная конференция "Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения", Иваново, 25-28 сент., 2012 и 2 Всероссийская школа молодых ученых по кинетике и механизму кристаллизации, Иваново, 25-28 сент., 2012: Тез. докл. Иваново. 2012, c. 231-232.
107. Даутова А.Н., Янов В.В., Штейнберг Е.М., Зенитова Л.А. Разработка технологии получения полимерных композитов для изготовления медицинских инструментов. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* 2013. 16, N 17, c. 124-126.
108. Weidig Ralf Trennen, dichten, gleiten Kunststoffe. 2001. 91, N 8, c. 86.
109. Olsieba aus PEEK Kunststoffe. 1999. 89, N 3, c. 94.
110. Hromadkova Alice, Vasta Emiliano, Adami Marco, Lalli Alessandro. Vessels having high mechanical performances. Заявка 1683824 ЕПВ, МПК С 08 J 5/00 (2006.01). Aero Sekur S. p. A. N 06425016.0; Заявл. 16.01.2006; Опубл. 26.07.2006.
111. PEEK material extends valve plate life *Plast. South. Afr.* 1997. 26, N 7, c. 35-38.
112. Инновации в полимерном материаловедении: новый материал покрытия дисков PEEK™ для поворотных дисковых затворов. ТПА: Трубопровод. арматура и оборуд. 2015, N 2, c. 26.
113. Verbesserte Lebensdauer durch PEEK-verstärkte Antihalt- und Gleitbeschichtungen. *Werkst. Fertigung.* 2006, N 4, c. 27.
114. Dispersion coatings. *Plast. Eng.* 2005. 61, N 5, c. 11.
115. PEEK isoliert Kunststoffe. 2004. 94, N 6, c. 93.
116. Dreiser Christian, Bart Hans-Jorg. Trinkwasser durch Plastik. *CIT plus.* 2012. 15, N 11-12, c. 54-55.
117. Ensinger Wilfried, Resavage Lawrence G. Kunststoffmaterial zur Herstellung von Halteringen. Заявка 102004062799 Германия, МПК 7 С 08 К 3/14. Ensinger Kunsfftechnologie GbR. N 102004062799.1; Заявл. 20.12.2004; Опубл. 29.06.2006.
118. Jie Xue-fei, Shen Pei-kang. Dianchi=Battery Bimon.. 2010. 40, N 1, c. 50-53.

119. Zhong Shuangling, Cui Xuejun, Cai Hongli, Fu Tiezhu, Na Hui. Preliminary evaluation of sulfonated poly(ether ether ketone)/ mono-ethanolamine/adipic acid composite membranes for direct methanol fuel cell applications. J. Polym. Sci. B. 2007. 45, N 20, c. 2871-2879.
120. Ding Yue, Wang Li-hua, Han Xu-tong. Gaofenzi xuebao=Acta polym. sin. 2013, N 12, c. 1476-1482.
121. Goyal R. K., Negi Y. S., Tiwari A. N. Preparation of high performance composites based on aluminum nitride/poly (ether-ether-ketone) and their properties. Eur. Polym. J. 2005. 41, N 9, c. 2034-2044.

122. Goyal R.K., Tiwan A.N., Negi Y.S. Высококачественные микро- и нанокомпозиты на основе полиэфирэфиркетона и нитрида алюминия для трибологических целей. High performance PEEK/AlN micro- and nanocomposites for tribological applications. J. Appl. Polym. Sci. 2012. 124, N 6, c. 4612-4619.

УДК 678

Формирование тройных полимер-полимерных комплексов с низкомолекулярным посредником гексаметилендиаминном

Г.М. КОВАЛЕНКО, Е.С. БОКОВА, Н.В. ЕВСЮКОВА, В.М. ОРЛОВА

ФГБОУ ВО "РГУ им. А.Н. Косыгина", Москва, Россия
gregoryi84@mail.ru

В работе исследован процесс получения полимер-полимерных комплексов тройного состава с новым низкомолекулярным посредником. Изучены условия процесса комплексообразования, состав и структура поликомплексов, а также предложены схемы формирования тройных интерполимерных комплексов на основе полиакриловой кислоты, полифосфата натрия и гексаметилендиамина.

Ключевые слова: полиакриловая кислота, полифосфат натрия, комплексообразование, тройной интерполимерный комплекс.

Creating a ternary polymer-polymer complexes with low molecular weight hexamethylene diamine mediator

The process of obtaining polymer-polymeric complexes of a triple composition with a new low-molecular intermediate was investigated. The conditions of the complexation process, the composition and structure of the polycomplexes, as well as schemes for the formation of ternary interpolymer complexes based on polyacrylic acid, sodium polyphosphate and hexamethylenediamine have been studied

Keywords: polyacrylic acid, sodium polyphosphate, complexation process, ternary interpolymer complex

Введение

В основе переработки полимеров через растворы лежит ряд фундаментальных и эмпирических факторов, регулирующих структуру и показатели свойств получаемых полимерных материалов. К фундаментальным относятся: химический состав исходного полимера, тип растворителя и метод его удаления при формировании плёнок, волокон или покрытий. В качестве эмпирических факторов, оказывающих влияние на структуру и свойства готовых изделий, можно выделить такие как: температура испарения растворителя (для монолитных покрытий и волокон), тип осаждающей системы (для пористых покрытий), рецептурно-технологические параметры технологического процесса формирования полимерных материалов (температура раствора, температура осадительной ванны, характер пропитки и др.).

Немаловажной составляющей при получении полимерных материалов, с заранее заданной структурой и свойствами, является их направленная модификация на всех этапах технологического процесса: при синтезе исходных полимеров, приготовлении полимерных растворов, формировании плёнок, волокон и покрытий, а также в процессе импрегнирования текстильных материалов.

Для реализации этого подхода чрезвычайно интересны интерполимерные комплексы (ИПК), стабилизированные ко-

оперативной системой водородных связей. Из большого числа комплексных высокомолекулярных соединений, именно эти поликомплексы являются системами, способными изменять свою структуру и свойства в зависимости от различных факторов получения и условий эксплуатации готовых изделий [1]. Интерполимерные комплексы могут быть получены простым смешением растворов полимеров, имеющих элементарные химические группы, при этом представлять собой устойчивые соединения в условиях изменения температуры и действия агрессивных сред [2]. Важной отличительной особенностью ИПК, стабилизированных кооперативной системой водородных связей, является способность в условиях нормальной относительной влажности проявлять эластомерные свойства и высокую сорбционную активность по отношению к парам воды [3].

На состав и структуру формируемых поликомплексов в большей степени влияет: химический состав исходных комплексообразующих полимеров и их молекулярная масса; а также pH и состав среды комплексообразования. В свою очередь состав и структура ("молекулярный дизайн") ИПК определяет их использование как самостоятельных систем, так и в качестве модифицирующих добавок при получении различных выпускных форм полимерных материалов: плёнок, микро- и нановолокон.