

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«КАБАРДИНО-БАЛКАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМ. Х.М. БЕРБЕКОВА»

*На правах рукописи*

**ШАХМУРЗОВА КАМИЛА ТИМУРОВНА**

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИЭФИРКЕТОНА  
И СОПОЛИМЕРОВ НА ЕГО ОСНОВЕ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В  
АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ**

Специальность 02.00.06 – высокомолекулярные соединения

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук, профессор  
Хаширова Светлана Юрьевна

Нальчик – 2019 г.

**ПЕРЕЧЕНЬ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ**

ПЭК	полиэфиркетон
ПЭЭК	полиэфирэфиркетон
ПЭКК	полиэфиркетонкетон
ПЭКЭКК	полиэфиркетонэфиркетонкетон
ПЭЭКК	полиэфирэфиркетонкетон
ПАЭК	полиариленэфиркетон
ПСФ	полисульфон
ПЭИ	полиэфиримид
ПФСК	полифениленсульфидкетон
СПАЭК	сополиариленэфиркетон
СПЭК	сополиэфиркетон
ГХ	1,4-дигидроксибензол
ДГДФ	4,4'-дигидроксидифенил
ДФБФ	4,4'-дифторбензофенон
ДХБФ	4,4'-дихлорбензофенон
4-ФБФ	4-фторбензофенон
4-ХДФС	4-хлордифенилсульфон
ТФХ	терефталоилхлорид
ДМАА	N,N-диметилацетамид
ДФС	дифенилсульфон
ДМФ	диметилформаид
ДМСО	диметилсульфоксид
N-МП	N-метилпирролидон
ДХЭ	1,2-дихлорэтан
ДХУК	дихлоруксусная кислота
АДПР	апротонный диполярный растворитель

ИС	изопропиловый спирт
ММ	молекулярная масса
ММР	молекулярно-массовое распределение
FDM	послойное нанесение расплавленной полимерной нити
SLS	селективное лазерное спекание
ПТР	показатель текучести расплава
ТГА	термогравиметрический анализ
ДСК	дифференциальная сканирующая калориметрия
СЭМ	сканирующая электронная микроскопия
$\eta_{\text{прив}}$	приведенная вязкость
$T_c$	температура стеклования
$T_{\text{пл}}$	температура плавления
$T_{\text{кр}}$	температура кристаллизации
$T_{\text{н.д.}}$	температура начала деструкции
$E_{\text{изг}}$	модуль упругости при изгибе
$E_{\text{раст}}$	модуль упругости при растяжении
$\sigma_p$	прочность, напряжение при разрушении
$\sigma_t$	предел текучести
$A_p$	ударная вязкость по Изоду
$\varepsilon$	относительное удлинение

**СОДЕРЖАНИЕ**

ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	11
1.1 Способы получения ароматических полиэфиркетонов	11
1.1.1 Синтез гомо- и сополиэфиркетонов методом электрофильного замещения	13
1.1.2 Синтез гомо- и сополиэфиркетонов методом нуклеофильного замещения	24
1.2 Переработка полиэфиркетонов методом 3D-печати	34
1.2.1 Печать полиэфиркетонов методом послойного нанесения расплавленной полимерной нити	35
1.2.2 Печать полиэфиркетонов методом селективного лазерного спекания	40
1.3 Выводы к обзору литературы	49
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	51
2.1 Исходные вещества и растворители	51
2.2 Методики синтеза полиэфиркетона и сополимеров на его основе	52
2.2.1 Синтез полиэфирэфиркетона на основе 1,4-дигидроксибензола	52
2.2.2 Синтез сополиэфиркетона на основе 1,4-дигидроксибензола и 4,4'-дигидроксидифенила	53
2.2.3 Синтез мономера (М-1) на основе терефталоилхлорида и 4-хлордифенилсульфона	54
2.2.4 Синтез сополиэфиркетона на основе синтезированного мономера (М-1) и 4,4'-дифторбензофенона	54
2.2.5 Синтез сополиэфиркетона на основе синтезированного мономера (М-1), 4,4'-дифторбензофенона и смеси 1,4-дигидроксибензола и 4,4'-дигидроксидифенила	55
2.3 Определение технологических свойств порошков полиэфирэфиркетонов	55
2.4 Приготовление стандартных образцов для испытаний	57

2.4.1 Литые под давлением со- и полиэфирэфиркетонов	57
2.4.2 3D-печать со- и полиэфирэфиркетонов	58
2.5 Методы исследования синтезированных полимеров	58
2.5.1 Исследование структуры со- и полиэфирэфиркетонов	58
2.5.2 Исследование термических свойств	59
2.5.3 Механические испытания синтезированных полимеров	61
2.5.4 Исследование реологических свойств	62
ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	64
3.1 Оптимизация методики синтеза полиэфиркетона для получения материала, применимого в 3D- печати	64
3.1.1 Регулирование реологических характеристик ПЭЭК путем изменения соотношения мономеров	65
3.1.2 Исследование влияния молекулярной массы на термические и физико-механические свойства полиэфирэфиркетонов	72
3.1.3 Исследование влияния условий синтеза на размер частиц порошка ПЭЭК	78
3.1.4 Исследование термической и термоокислительной деструкции синтезированных ПЭЭК методом газовой хроматографии	80
3.1.5 Апробация 3D-печати полиэфирэфиркетонов методом послойного нанесения расплавленной полимерной нити	88
3.2 Синтез и свойства сополиэфиркетонов на основе 1,4-дигидроксибензола и 4,4'-дигидроксидифенила	89
3.2.1 Апробация синтезированных сополиэфиркетонов в 3D-печати методом FDM	93
3.3 Синтез нового мономера на основе терефталойлхлорида и 4-хлордифенилсульфона и сополимеров на его основе	94
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	98
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	101

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Создание новых перспективных полимерных материалов, способных перерабатываться с применением аддитивных технологий является важнейшим этапом развития химии и технологии высокомолекулярных соединений.

Среди таких материалов особое место занимают полиэфиркетоны, которые сочетают высокие физико-механические показатели с теплостойкостью, огнестойкостью, устойчивостью к агрессивным средам и высоко востребованы авиакосмической, электронной, машиностроительной, электротехнической, медицинской промышленностью. В то же время, расширение областей их применения в современных технологиях, к которым относится 3D-печать, зависит от ряда требований, предъявляемых к их эксплуатационным, термическим и технологическим характеристикам. Большинство процессов 3D-печати с участием высокотемпературных термопластов реализуются в условиях относительно высоких для полимерных материалов температур (выше 400 °С), что требует детальных сведений об их термических превращениях и количественных характеристик процессов деструкции. Кроме того, свойства 3D изделия зависят от размеров и формы формирующихся при синтезе полимерных частиц, степени их очистки от побочных продуктов, молекулярно-массового распределения. В связи с этим крайне важной задачей является выявление основных факторов, которые определяют получение полиэфиркетонов с макромолекулярной структурой, которая обеспечит сочетание высоких эксплуатационных свойств (термо- и теплостойкости, деформационно-прочностных характеристик) с высокой технологичностью для переработки в изделия методом 3D-печати. Не менее важным является синтез новых мономеров и направленный синтез сополиэфиркетонов на их основе, обладающих улучшенной перерабатываемостью методом 3D-печати с сохранением высоких термических и деформационно-прочностных характеристик.

В связи с этим, наряду с получением новых полимеров, остаются актуальными исследования, связанные с совершенствованием способа синтеза, повышения качества известных полиэфиркетонов, а также их модификации.

**Цель работы** заключалась в получении полиэфиркетонов и сополиэфиркетонов с улучшенным комплексом свойств, необходимых для применения в различных методах 3D-печати, разработке новых мономеров на основе терефталойлхлорида и 4-хлордифенилсульфона и направленном синтезе сополиэфиркетонов на их основе для создания термостойких, высокопрочных, технологичных полимерных материалов для аддитивных технологий.

Основные **задачи** работы заключались в следующем:

1. изучение взаимосвязи закономерностей синтеза полиэфиркетонов с их реологическими, термическими свойствами, молекулярно-массовым распределением;
2. установление кинетических характеристик процессов термического разложения полиэфиркетонов в зависимости от условий получения, определяющие термическую стабильность полимеров;
3. исследования состава и количества продуктов деструкции полиэфиркетонов и установление закономерностей их термических превращений;
4. синтез статистических сополимеров на основе 1,4-дигидроксибензола и 4,4'-дигидроксидифенила и исследование влияния структуры сополимеров на их физико-механические и термические свойства;
5. синтез нового мономера на основе производной терефталевой кислоты и 4-хлордифенилсульфона и исследование их структуры;
6. синтез статистических сополиэфиркетонов на основе нового мономера и исследование влияния состава сополимеров на физико-механические и реологические свойства;
7. исследование возможности применения синтезированных полиэфиркетонов и сополимеров на их основе в аддитивных технологиях.

### **Научная новизна**

Впервые разработаны отечественные полимерные материалы перспективные для 3D-печати на основе полиэфиркетонов различного химического строения.

Исследованы ранее не изученные сополиэфиркетоны основе 1,4-дигидроксibenзола и 4,4'-дигидроксидифенила, обладающие комплексом необходимых свойств для применения в 3D-печати.

Синтезирован новый мономер на основе терефталоилхлорида и 4-хлордифенилсульфона. На основе полученного мономера синтезированы сополиэфиркетоны и изучены их термические свойства.

Проведено комплексное исследование влияния условий синтеза полиэфиркетонов на их термические свойства, характер деструкции, молекулярно-массовое распределение.

Определены закономерности получения полиэфиркетонов со строго заданными значениями молекулярно-массовых характеристик, размером и формой частиц полимерного порошка, требуемым интервалом между температурой плавления и кристаллизацией для применения в 3D-печати.

С помощью усовершенствованных хроматографических методов изучены термические превращения полиэфиркетонов при температурах переработки методом 3D-печати и установлены кинетические характеристики процессов термического разложения полиэфиркетонов в зависимости от структуры и условий их получения.

### **Практическая значимость.**

Проведенные в данной работе исследования позволили разработать методику синтеза полиэфиркетонов с улучшенными эксплуатационными характеристиками для применения в различных методах 3D-печати – селективном лазерном спекании и послойном нанесении расплавленной полимерной нити. Полученные в результате работы полимерные материалы могут быть использованы для создания высокопрочных и теплостойких конструкционных изде-

лий сложной формы с использованием аддитивных технологий для авиакосмической, нефтегазовой, электротехнической, электронной промышленности, медицины и других отраслей.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы», утвержденной постановлением Правительства Российской Федерации от 28 ноября 2013 г. №1096 (соглашение № 14.577.21.0240). Идентификатор проекта: RFMEFI57717X0240.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

- результаты исследования взаимосвязи закономерностей синтеза полиэфиркетонов с их реологическими, термическими и механическими свойствами;
- результаты исследования термических превращений полиэфиркетонов при температурах переработки в зависимости от структуры и условий получения;
- результаты исследования синтеза и свойств статистических сополимеров на основе 1,4-дигидроксibenзола и 4,4'-дигидроксидифенила;
- новый мономер на основе терефталойлхлорида и 4-хлордифенилсульфона и методика его синтеза;
- результаты исследования синтеза статистических сополиэфиркетонов на основе нового мономера и влияния состава сополимеров на физико-химические и реологические свойства;
- результаты изучения возможности применения синтезированных полиэфиркетонов и сополимеров на их основе в аддитивных технологиях.

**Личный вклад автора.** Все исследования проводились автором лично или при его непосредственном участии. Автору принадлежит решающая роль в постановке задач научного исследования и основных методов их решения, описании и интерпретации представленных результатов, формулировке выводов. Соавторы работ, опубликованных по теме диссертации, участвовали в обсуждении полученных результатов.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались и

обсуждались на Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. "Перспектива-2015" (г. Нальчик, 2015 г.); XII, XIV Международных научно-практических конференциях "Новые полимерные композиционные материалы" (г. Нальчик 2016 г., 2018 г.), XIV Международной Санкт-Петербургской конференции молодых ученых "Современные проблемы науки о полимерах" (г. Санкт-Петербург, 2018 г.); III Всероссийской научно-технической конференции «Полимерные композиционные материалы производственные технологии нового поколения» (г. Москва, 2018 г.).

**Публикации результатов.** По материалам диссертации опубликовано 8 печатных работ, из них 3 статьи в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России; в наукометрической базах данных Web of Science и Scopus зарегистрировано 3 публикации, получено 2 патента.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 243 наименования. Работа изложена на 129 страницах, содержит 39 рисунков, 16 таблиц.

## Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

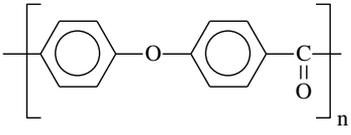
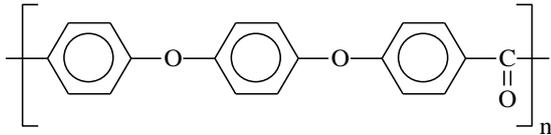
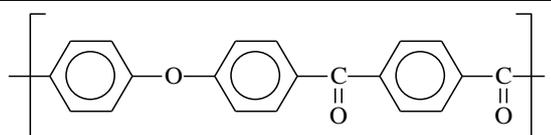
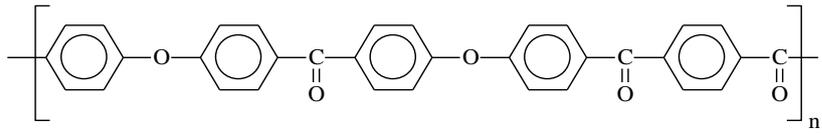
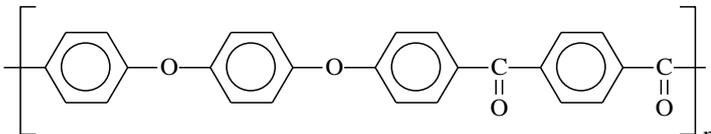
### 1.1 Способы получения ароматических полиэфиркетонов

Ароматические полигетероарилены, такие, как полифениленсульфиды (ПФС), полиэфирсульфоны (ПЭС), полиэфиримиды (ПЭИ) и полиэфиркетоны (ПАЭК), привлекают большое внимание как высокоэффективные полимеры, применяемые в самых различных областях промышленности [1-9]. Среди полигетероариленов полиэфиркетоны (ПЭК) занимают особое место благодаря уникальному комплексу эксплуатационных характеристик: высокая жесткость и прочность, термо- и теплостойкость, химическая, гидrolитическая и радиационная стойкость, стойкость к пиролизу, низкая горючесть и низкий уровень выделения дыма при сжигании [10-12].

Эксплуатационные свойства ПЭК определяются чередованием в их структуре простых эфирных и кето-групп: чем выше концентрация кето-групп по отношению к эфирной, тем более жесткой становится полимерная цепь и как следствие – возрастает температура переработки полимера (таблица 1).

ПЭК являются востребованными материалами для изготовления деталей компрессоров и насосов, седел клапанов шарового типа, роликов, подшипников, втулок, зубчатых колес, гаек, узлов, постоянно контактирующих с паром и кипящей водой, высокотемпературных изоляторов, деталей, подвергающихся стерилизации, смесителей и дозаторов в пищевом оборудовании. Также этот материал применяется в производстве хемо- и термостойких корпусов, направляющих и скользящих элементов, работающих в условиях высоких температур, вентилях, измерительных медицинских инструментов, для плат контроллеров и микросхем. Из ПЭК делают вкладыши, детали разъемов, опорные диски, а также многие другие элементы, применимые в автомобильной, химической, аэрокосмической и электротехнической промышленности.

Таблица 1 – Химическая структура, температура стеклования и плавления ПЭК

Полимер	Структура	T <sub>с</sub> , °C	T <sub>пл</sub> , °C
ПЭК		154	363
ПЭЭК		143	334
ПЭКК		165	386
ПЭКЭКК		161	377
ПЭЭКК		158	363

ПЭК нашли применение и в медицинской промышленности в качестве оборудования, требующего постоянной обработки водяным паром, подшипников для бормашинок, посуды для выращивания и утилизации бактерий. В настоящее время наиболее широкое применение ПЭК получили в качестве имплантов с модулем упругости сравнимым с соответствующим показателем кортикального слоя кости. Благодаря таким свойствам ПЭК способны не только конкурировать с титановыми имплантатами, но и успешно заменять их.

Полукристаллические ПАЭК получают двумя методами: электрофильным и нуклеофильным замещением. Поликонденсация по механизму электрофильного замещения по реакции Фриделя-Крафтса изучена достаточно в

полной мере. Основными мономерами для проведения синтеза по такому механизму являются изо- и терефталойлхлориды, дифенилоксиды, его производные и т.д. Основным преимуществом данного метода получения кристаллических ПЭК является проведение реакции при низких температурах (от -5 до +20 °С).

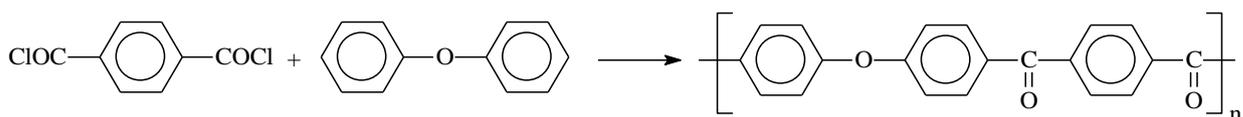
ПЭК кристаллической структуры получают и высокотемпературной поликонденсацией, которая нашла широкое применение в промышленных масштабах. Основным преимуществом данного метода производства ПЭК является использование в синтезе бисфенолов и дигалогенароматических соединений различной структуры, что позволяет варьировать свойства в широком диапазоне.

В настоящее время ПАЭК выпускаются в больших масштабах в таких странах, как США, Великобритания, Германия, Япония и Китай [11]. Практические наработки по технологии получения этих полимеров имеются и у российских ученых (ИНЭОС РАН им. А.Н. Несмеянова; НИИПМ им. Г.С. Петрова) [13-20].

### **1.1.1 Синтез гомо- и сополиэфиркетонов методом электрофильного замещения**

Синтез ПЭК методом электрофильного замещения проводят в среде таких растворителей, как метилхлорид, этиленхлорид и нитробензол в присутствии кислот Льюиса ( $\text{SiF}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{FeBr}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ) [21-25], в среде сильных кислот [26-28] или с применением системы  $\text{HF}/\text{BF}_3$  [29-31].

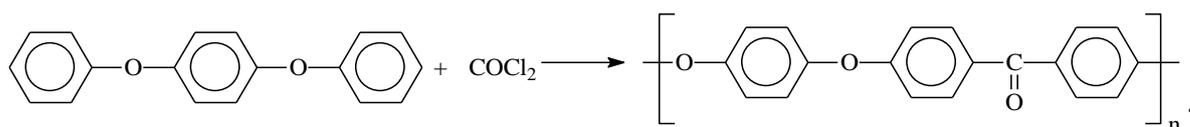
В 1962 году Дж. Бонером были получены кристаллический ПЭК на основе дихлорангидрида терефталевой кислоты и дифенилоксида по реакции Фриделя-Крафтса [32]:



Синтез проводили в присутствии катализатора пентахлорида сурьмы при 60-80 °С с использованием в качестве растворителя нитробензола. Однако, исследователям не удалось получить полимер с высокой молекулярной массой ( $\eta_{\text{прив}} = 0,13-0,18$  дл/г) [25, 26].

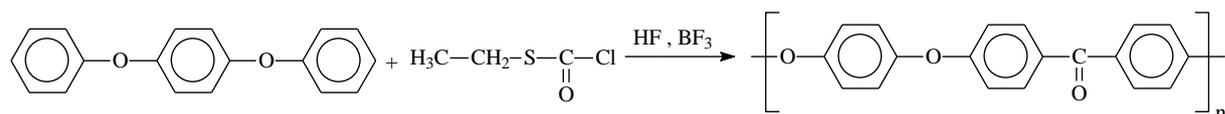
Позднее И. Гудмен [35] провел синтез ПЭКК при других температурных режимах (34 °С) в хлористом метиле; полученный таким образом полимер также характеризуется невысокой приведенной вязкостью (0,047 дл/г).

Одним из методов получения ПЭК является взаимодействие фосгена и 1,4-дифеноксibenзола [33]:

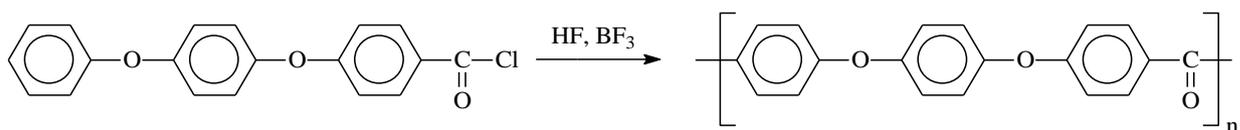


Основным недостатком данного метода является использование в синтезе фосгена – чрезвычайно токсичного газа.

Авторы [39] предложили в синтезе ПЭК заменить фосген на более эффективные и малотоксичные мономеры – алкилтиохлорформаты и диалкилдитиокарбонаты:



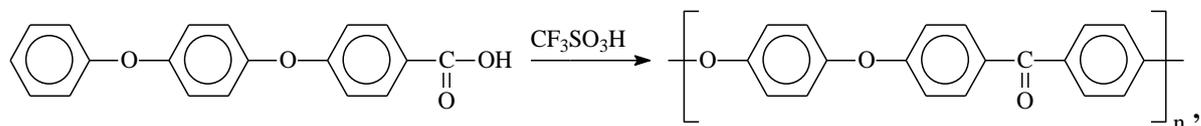
Более высокомолекулярные полимеры ( $\eta_{\text{прив}} = 1,0$  дл/г) были получены гомополиконденсацией 4-(4-фенокси)-феноксibenзоилхлорида с применением в качестве катализатора смеси HF/BF<sub>3</sub> [40]:



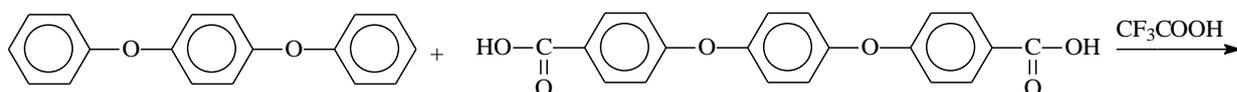
В 1969 году Маркс Б. запатентовал способ получения кристаллического ПЭК с высокими показателями молекулярной массы взаимодействием *n*-феноксibenзоил хлорида с безводным фтороводородом и трифторбором при температуре 5 °С в течение 5 часов с последующим осаждением в тетрафторэтане [27].

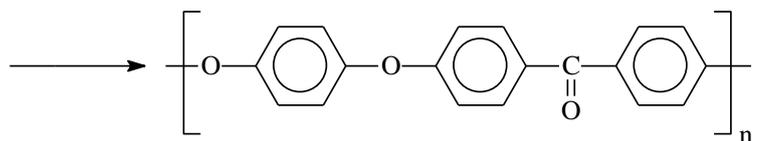
Несмотря на то, что высокомолекулярные ПЭК получают в смеси HF/BF<sub>3</sub> ( $\eta_{\text{прив}} = 1,0-1,6$  дл/г), данный метод малоперспективен ввиду ряда недостатков, таких, как: невозможность повторного использования смеси катализатор-растворитель, сложность отделения от целевого продукта, высокая токсичность и коррозионная активность HF/BF<sub>3</sub>, приводящая к быстрому изнашиванию реакторного оборудования.

Для образования полимера с высокими вязкостными характеристиками и устранения вышеизложенных недостатков было предложено заменить смесь HF/BF<sub>3</sub> на суперкислоту (трифторметансульфоновую), которая выступает в качестве кислоты Льюиса. Таким способом получают ПЭК как гомополиконденсацией 4-(4-фенокси)-феноксibenзойной кислоты [31]:



так и поликонденсацией 4,4'-(1,4-фенилендиокси)-дibenзойной кислоты и 1,4-дифеноксibenзола [32]:





При этом трифтометансульфоновая кислота в реакциях образования полимерной цепи выступает не только как катализатор, но и в качестве растворителя. Авторы отмечают [40, 41], что максимальной реакционной способности мономера способствует соотношение растворитель: мономер = 35:1.

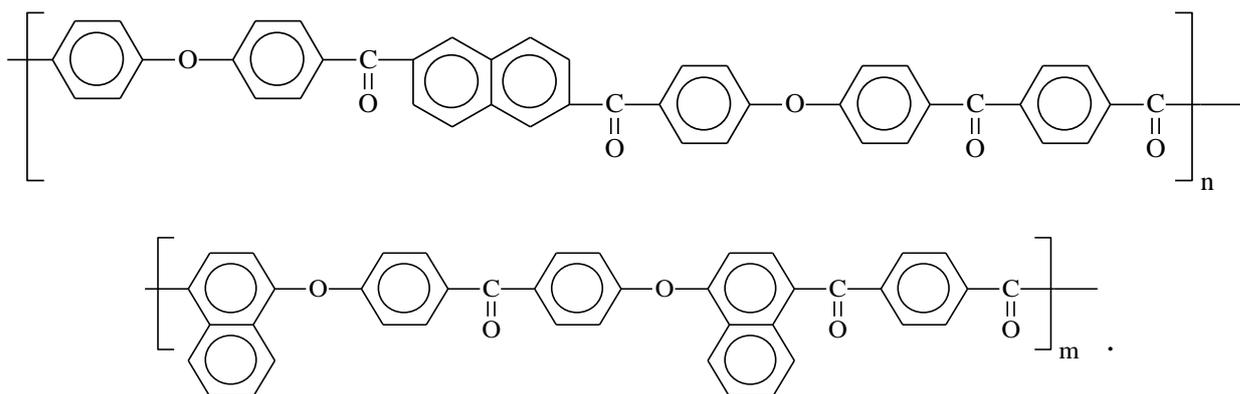
Также в качестве замены системы HF/BF<sub>3</sub> используют смесь оксида фосфора (V) и метансульфоновой кислоты, синтез проводят при высоких температурных режимах (60-100 °С) в течение 20 часов с образованием полимера со значением приведенной вязкости 1,1 дл/г, которую можно контролировать количеством введенного в синтез P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [31].

Многие исследователи [42-72] уделяют большое внимание синтезу сополиариленэфиркетонов (СПАЭК), получаемых низкотемпературной поликонденсацией в среде 1,2-дихлорэтана. В ходе низкотемпературной поликонденсации ПАЭК уже при низких степенях конверсии выпадают в осадок. Очевидно, что их ограниченная растворимость, обусловленная кристаллизацией полимеров в процессе их образования, является основной причиной их низкой молекулярной массы. Для решения этой проблемы синтез проводят с использованием смеси, состоящей из основания Льюиса (ДМФ, ДМАА, N-МП) и большого избытка AlCl<sub>3</sub>, используемого в качестве катализатора [21-24, 33-38].

Разработка полимерных материалов, способных длительно сохранять свои свойства под действием высоких температур, является не только весьма актуальной научной задачей, но и быстроразвивающейся отраслью химической промышленности. Однако, многие синтезированные высокотемпературные полимеры не нашли промышленного применения из-за ряда таких недостатков, как плохая растворимость в органических растворителях, высо-

кая температура переработки, сложность технологии получения, дороговизна исходных мономеров. Одним из эффективных методов для решения данной проблемы является регулирование структуры полимерной цепи и свойств полимеров за счет сополимеризации в среде низкокипящих растворителей.

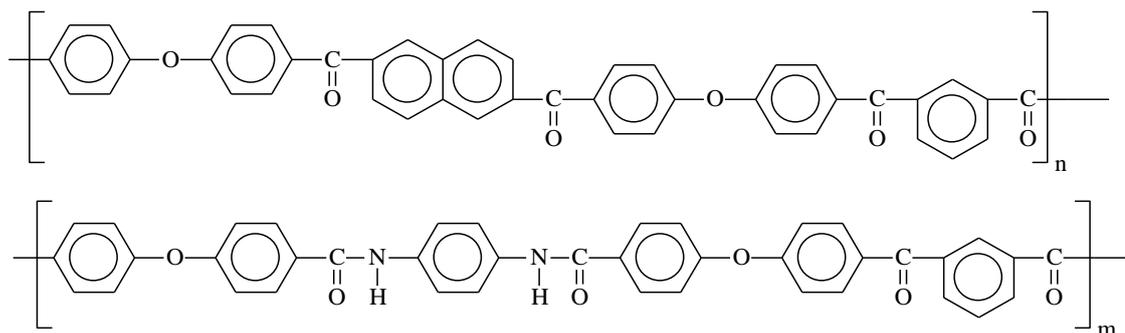
Сочетание жестких и гибких участков в полимерной цепи является одним из основных подходов, приводящих к увеличению температуры стеклования и термической стойкости синтезируемых сополимеров, однако, в большей мере в этой области изучены СПАЭК, синтезированные методом нуклеофильного замещения [43-50]. Так, низкотемпературной поликонденсацией методом нуклеофильного замещения авторы [22, 51, 66, 67, 72-74] синтезировали СПАЭК с 2,6- и 1,4-нафталиновыми фрагментами:



Однако такие полимеры отличаются высокими значениями как температуры стеклования (180 °С), так и температуры плавления (380 °С), что затрудняет их дальнейшую переработку. Следует отметить, что нафталинсодержащие ПЭК характеризуются высокой термостойкостью, так, в инертной среде при скорости подъема температуры 5 °С/мин потеря 5 % массы начинается при 550 °С.

Сочетание наряду с нафталиновыми фрагментами амидных связей позволяет получать легкоперерабатываемые полимеры ( $T_{пл} = 321-368$  °С,  $T_c = 172-207$  °С) с хорошей растворимостью в органических растворителях

[52, 62]:

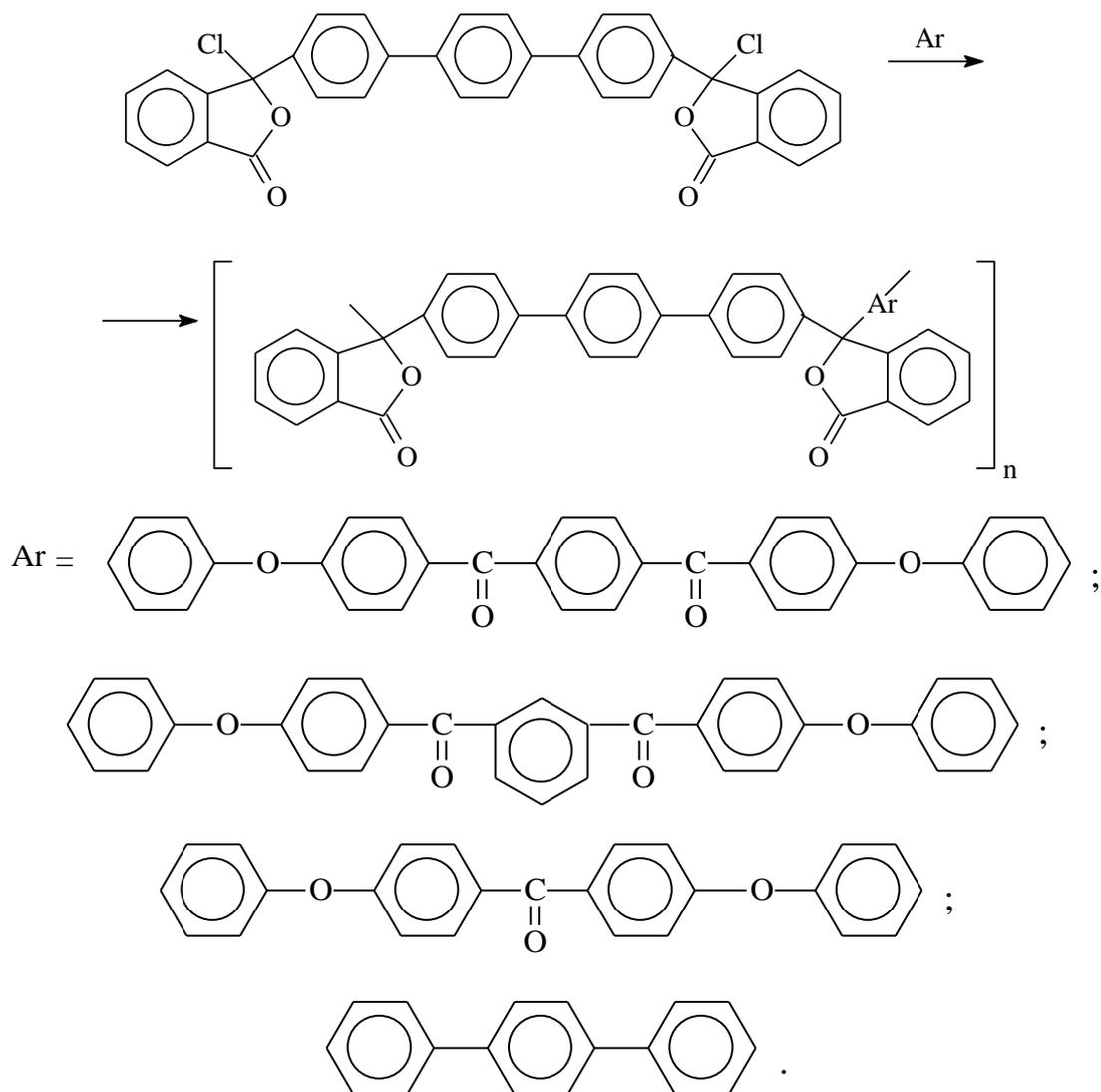


Несмотря на то, что введение в полимерную цепь амидных групп, содержащих конденсированные бензольные кольца, приводит к повышению температуры стеклования в сравнении с ПЭЭК и ПЭКК за счет межмолекулярных водородных связей, при этом термостабильность таких полимеров значительно снижается ( $T_{5\%} = 480\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Продолжая исследования в области синтеза ПАЭК с нафталиновыми группами, авторы [63] получили полимеры, сочетающие наряду с нафталиновыми сульфоновую группу. Введение в макромолекулу полимера до 25 % сульфогрупп приводит к увеличению  $T_g$  (185  $^{\circ}\text{C}$ ) и снижению  $T_m$  (335  $^{\circ}\text{C}$ ). Дальнейшее увеличение концентрации сульфогрупп приводит к увеличению температуры стеклования и исчезновению пика температуры плавления на кривых ДСК. Сополимеры характеризуются высокими эксплуатационными характеристиками (прочность на разрыв 102,2 МПа, модуль Юнга 2,78 ГПа, удлинение при разрыве 15,9 %, термостабильность вплоть до 500  $^{\circ}\text{C}$ ) и высокой химической стойкостью к действию органических веществ.

Введение карбовых фрагментов в полимерную макромолекулу способствует повышению термо-, тепло- и химической стойкости, улучшению перерабатываемости полимера. Среди таких полимеров полиарилефталиды, содержащие в своей структуре фталидные группировки, все больше привлекают внимание исследователей благодаря сочетанию уникальных эксплуатационных свойств [75-80]. При взаимодействии изотерефталойлхлорида и

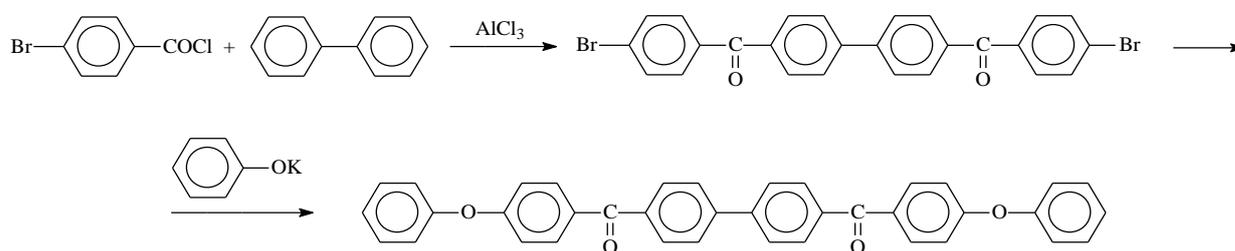
дифенила, дифенилоксида, терфенила и флуорена были получены новые мономеры различной структуры. Полиариленфталидкетоны были получены поликонденсацией этих соединений с 4,4'-бис-(2-карбоксибензоил)-терефталоила и псевдохлор-ангидридами 4,4'-бис-(2-карбоксибензоил)-дифенилоксида [81, 82] по следующей схеме:



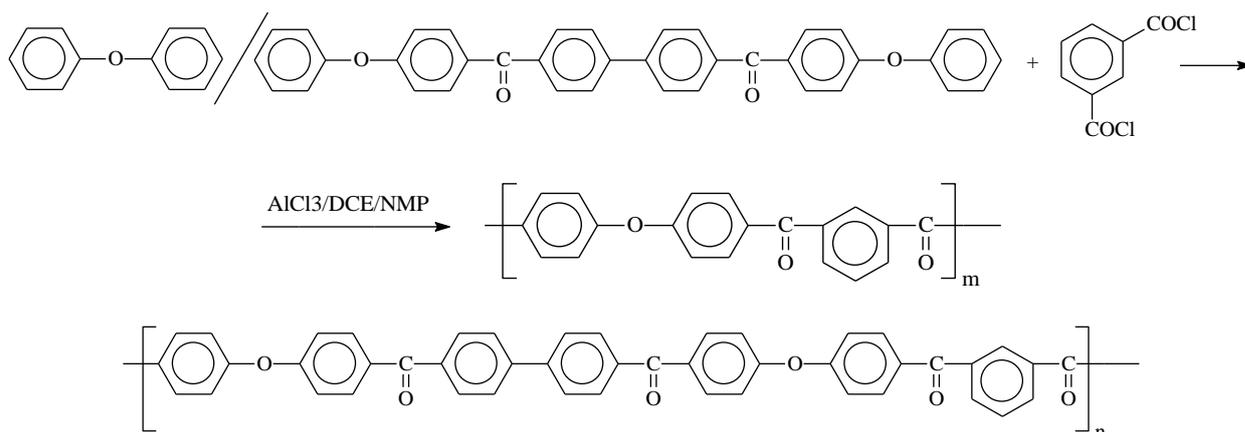
Синтезированные смешанные полиариленфталидкетоны характеризуются хорошей текучестью и растворимостью в ряде органических растворителей. По данным кривых ТГА все сополимеры характеризуются высокими температурами начала деструкции (450-500 °С).

Синтез ПАЭК с дифениловыми фрагментами получают двустадийным

методом. На первой стадии происходит взаимодействие 4-бромбензоил хлорида и дифенила при 90 °С в о-хлорбензоле [53, 62]:

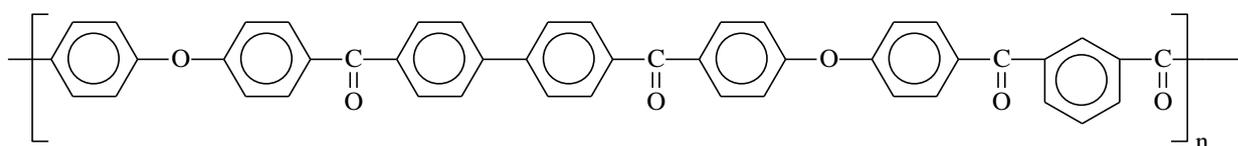


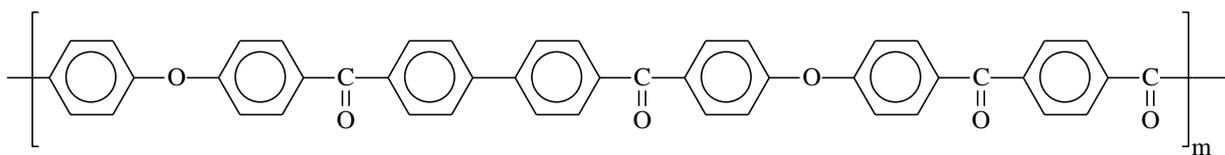
На второй стадии получают полимер взаимодействием 4,4'-бис(4-феноксibenзоил)дифенила, дифенилового эфира и изофталойл хлорида в смеси дихлорэтан/*N*-метилпирролидон при 20 °С:



Полученные таким способом СПАЭК являются полукристаллическими полимерами с  $T_c = 169\text{-}173$  °С и  $T_{пл} = 335\text{-}342$  °С.

СПАЭК с более высокими значениями температуры стеклования (178 °С) и высокими прочностными показателями синтезированы на основе смеси изо- и терефталойл хлорида согласно схеме [54]:

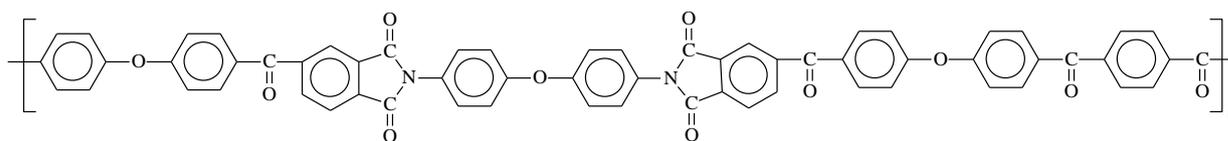




Особый интерес представляют полиэфиркетонамиды (ПЭКА), синтезированные на основе *N,N*-бис(4-феноксibenзоил)-*m*-фенилендиамин при  $-15+20$  °C в 1,2-дихлорэтано. *N,N*-бис(4-феноксibenзоил)-*m*-фенилендиамин был получен конденсацией *m*-фенилендиамин с 4-феноксibenзоилхлоридом в диметилацетамиде [55, 64, 83, 84]. Как и ожидалось, наличие чередующихся амидных и метафениленовых связей позволило получить сополимеры с высокими показателями  $T_c$  и умеренной  $T_{пл}$ , обладающие хорошим потенциалом для переработки из расплава. Наиболее высокие физико-механические свойства показали сополимеры, синтезированные на основе *N,N*-бис(4-феноксibenзоил)-*m*-фенилендиамин со смесью изо- и терефталойл хлорида [55].

С целью увеличения теплостойкости полиэфиркетонамидов авторы [56, 57, 65] синтезировали сополимеры с сульфоновыми группами. Синтез проводили в две стадии: на первой получали промежуточный мономер – *N,N*-бис(4-феноксibenзоил)-4,4'-диаминодифенилсульфон при взаимодействии 4,4'-диаминодифенилсульфона с 4-феноксibenзоилхлоридом в диметилацетамиде при 0 °C в течение 4 часов. Полученный мономер выделяют и промывают горячей водой и метанолом. На второй стадии, промежуточный мономер вступает в реакцию сополимеризации со смесью, состоящей из пара- и изофталойл хлорида. Синтез проводят в смеси 1,2-дихлорэтан/*N*-метилпирролидон при 20 °C в течение 18 часов.

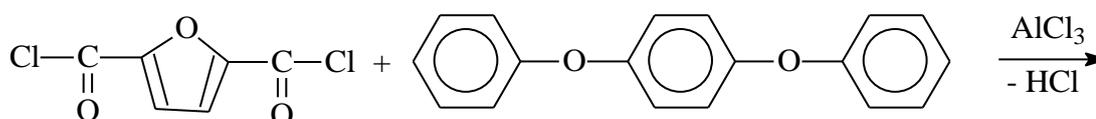
Введение в полимерную цепь подвесных имидных групп в мета-положении [58-60, 68, 69] способствует увеличению аморфной фазы полимера:

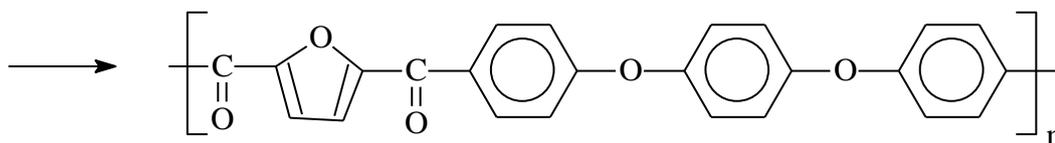


Такие полимеры отличаются высокими значениями температуры стеклования в зависимости от процентного содержания имидных групп в полимерной цепи, стойки к действию органических растворителей, а растворяются лишь в концентрированной серной кислоте. На то, что синтезированные сополимеры являются достаточно прочными материалами, указывают высокие механические характеристики (напряжение разрушения при одноосном растяжении 102-105 МПа, модуль упругости 2,22-2,51 ГПа и относительная деформация разрушения 12,5-15,9 %) [51].

Авторами [58, 61] получены полиэфирэфиркетоны с чередующимися имидными и сульфоновыми группами на основе бис{4-[4-(п-феноксифенилсульфонил-фенокси)бензоил]-1,2-бензендиол}-N,N,N',N'-4,4'-диаминодифенилового эфира, дифенилового эфира и хлорангидрида терефталевой кислоты. Синтезированные сополимеры обладают стойкостью к действию органических растворителей и высокими механическими показателями:  $\sigma_p = 101-105$  МПа,  $E = 2,19-2,47$  ГПа и  $\varepsilon_p = 12,6-16,1$  %. Соплимеры с 50-%-м содержанием сульфон-имидных групп являются термостойкими, потеря 5 % массы в инертной среде начинается при 525-548 °С. Дальнейшее увеличение концентрации этих групп в полимерной цепи приводит к снижению термостабильности до 503 °С.

Методом Фриделя-Крафтса были синтезированы полиэфиркетоны на основе 2,5-фурандикарбонила и 1,4-дифеноксibenзола [61] по схеме:





Проведение синтеза в таких растворителях, как нитробензол и 1,2-дихлорэтан, не позволяет получать полимеры с высокими значениями приведенной вязкости. Для получения более высокомолекулярных соединений синтез проводят в 1-бутил-3-метилимидазолхлориде при 60 °С в течение 24 часов. Полученные таким образом полимеры обладают хорошей термостойкостью и химической устойчивостью, сравнимыми со свойствами обычного ПАЭК, и представляют собой кристаллические термопласты, обладающие высокой температурой стеклования и низкой температурой плавления.

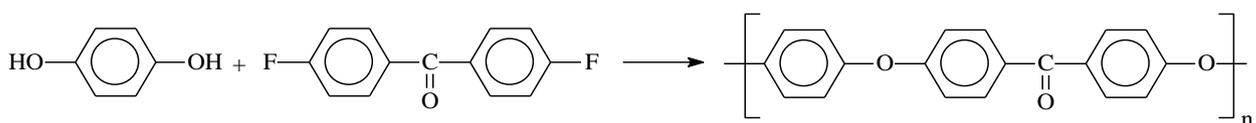
Введение подвесных цианогрупп в полимерную цепь, как правило, приводит к увеличению температуры стеклования полимера из-за его полярности. Термические исследования данных сополимеров при скорости подъема температуры 10 °С/мин в токе азота показали, что начало потери массы полимера начинается выше 546 °С. Прочность на растяжение синтезированных сополимеров составляет 103,4 МПа, модуль Юнга равен 2,62 ГПа и относительное удлинение при разрыве 20,7 %, следует также отметить высокую теплопроводность и отличную устойчивость к действию органических растворителей.

Таким образом, к основным положительным моментам получения ПАЭК методом электрофильного замещения можно отнести возможность получения полимеров, как с простыми эфирными связями, так и без них при низких температурных режимах (до 20 °С) и широкий ассортимент исходных мономеров. К существенным недостаткам данного метода следует отнести продолжительность синтеза (15-40 часов) и использование в синтезе большого количества катализаторов, от которых трудно очистить готовый продукт.

### 1.1.2 Синтез гомо- и сополиэфиркетонов методом нуклеофильного замещения

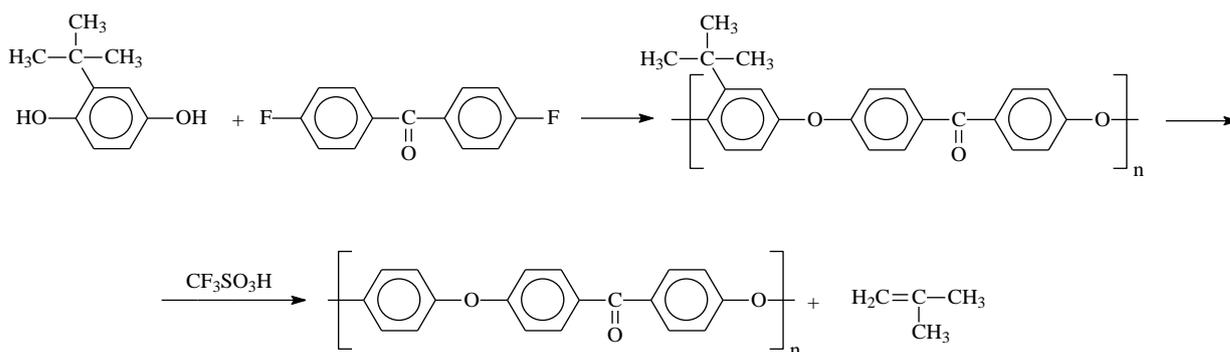
Первые ПЭК методом нуклеофильного замещения были синтезированы в 1967 году взаимодействием динатриевой соли бисфенола А с 4,4'-дихлорбензофеноном в присутствии оксида меди в качестве катализатора [94, 95] в ДМСО. Низкая реакционная способность 4,4'-дихлорбензофенона, очевидно, стала причиной образования полимера с низкой молекулярной массой. Замена дихлорароматических производных бензофенона на дифторовый аналог позволила получать ПЭК с высокими значениями молекулярной массы в течение 0,5 часов в ДМСО при 135 °С [85-87]. Исследователи [88] также отметили, что для образования высокомолекулярного полимера синтез необходимо проводить в АДПР из-за их способности растворять исходные мономеры и растущие полимерные макромолекулы в безводных условиях. Присутствие в реакционной смеси воды приводит к гидролизу активированных ароматических галогенидов, а легкость, с которой феноксида окисляются при высоких температурах, требует исключения кислорода.

Получение кристаллического ПЭЭК в таких растворителях, как ДМСО, ДМАА, ДМФ, N-МП приводит к преждевременному осаждению полимера из реакционной смеси [89]. Проведение синтеза при более высоких температурах (320 °С) в дифенилсульфоне [90] способствует сохранению ПЭЭК в растворе до образования полимера с желаемыми молекулярно-массовыми характеристиками. Впервые Россом Дж. и Станиландом Р. [91, 92] был синтезирован ПЭЭК при взаимодействии эквимольных количеств 4,4'-дифторбензофенона и 1,4-дигидроксибензола в присутствии карбонатов щелочных металлов в температурном диапазоне от 180 до 320 °С. Для прекращения дальнейшего роста макромолекул полимера в систему вводили в конце синтеза небольшой избыток одного из мономеров.



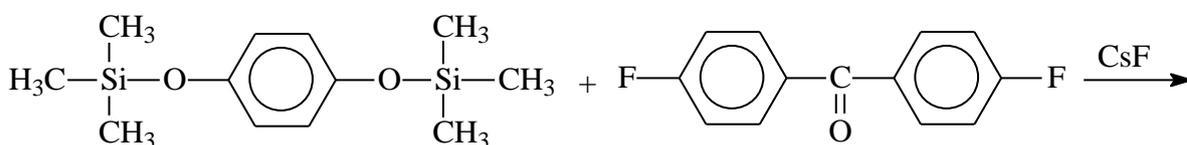
Полученный полимер характеризуется температурой стеклования, равной 140 °С и точкой плавления 334 °С.

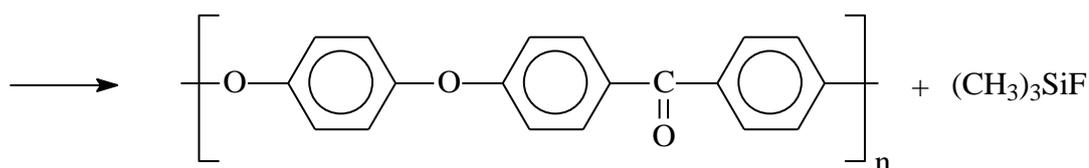
Для получения кристаллического ПЭЭК в более мягких условиях были синтезированы полимеры с боковыми объемными группами. Так, ПЭЭК были получены конденсацией ароматического диол(трет-бутилгидрохинона) с 4,4'- дифторбензофеноном в среде ДМСО или же сульфолана в качестве растворителя при температуре 170 °С [93, 94].



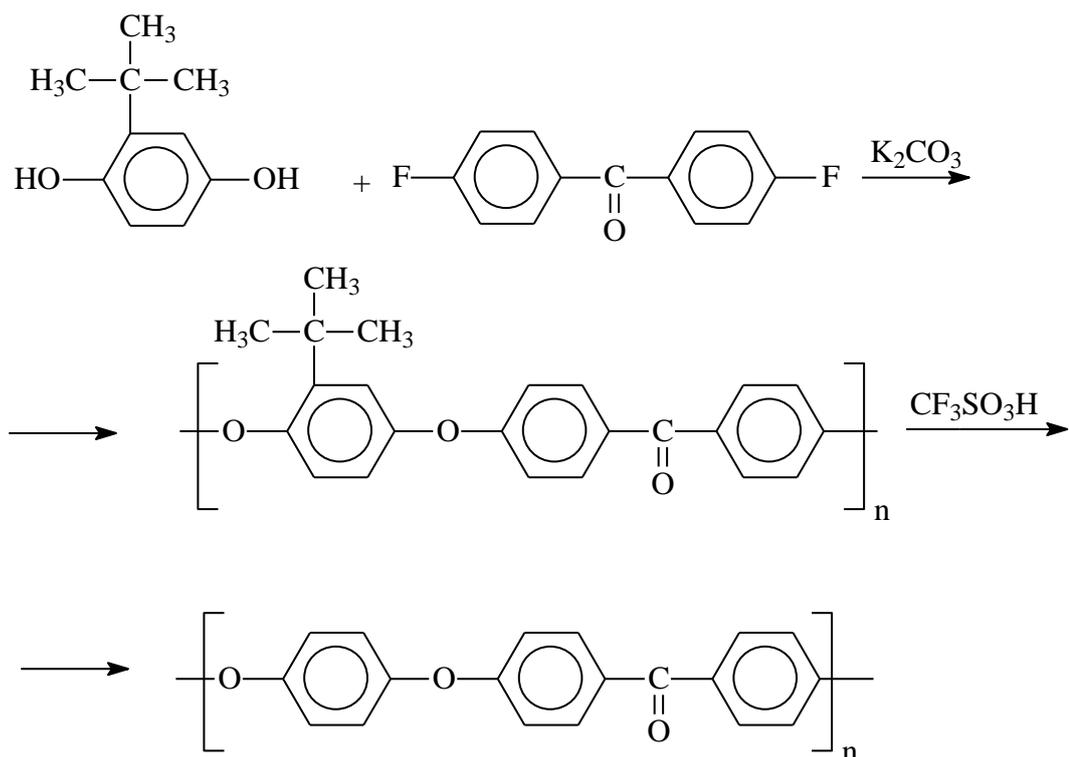
Проведение синтеза при более низких температурах приводит к образованию полимеров с низкими значениями молекулярной массы. Третбутильные группы из структуры полимера удаляют путем обработки кислотами Льюиса, например, трифторметансульфоновой кислотой.

Авторами [95-97] показана возможность получения ПЭЭК взаимодействием 4,4'-дифтордифенилкетона и 1,4-бис(триметил-силоксан)бензена в присутствии катализатора – фторида цезия при 220-320 °С по нуклеофильному методу:



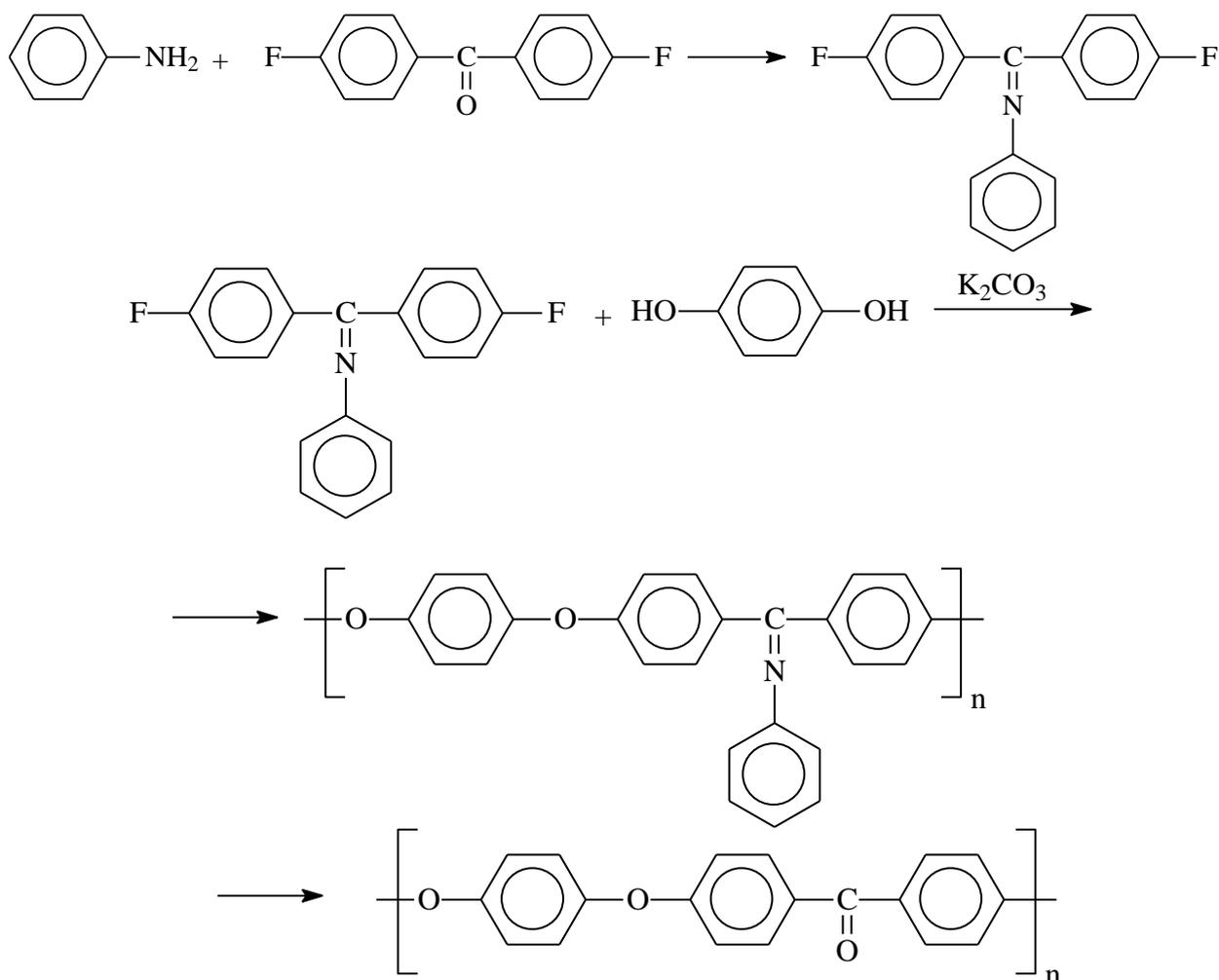


Новые подходы синтеза ПЭЖ основаны на использовании в синтезе гидрохинона с боковыми объемными заместителями, которые удаляются после поликонденсации на отдельной стадии, что позволяет проводить синтез при более низких температурах реакции. Наличие таких заместителей позволяет получать аморфные ПЭЖ в таких растворителях, как диметилсульфоксид, N-метилпирролидон, сульфолан при температуре синтеза не ниже 170 °С:



Для проведения синтеза ПЭЖ в АДПР был предложен метод, основанный на взаимодействии анилина и 4,4'-дифторбензофенона на первой стадии и добавлении к полученному N-(бис(4-фторфенил)метил)-бензенамину в растворе N-метилпирролидона гидрохинона на второй [98]. Полученный

полимер с кетиминовой группой в качестве бокового заместителя обрабатывают соляной кислотой для получения кристаллического ПЭЭК.



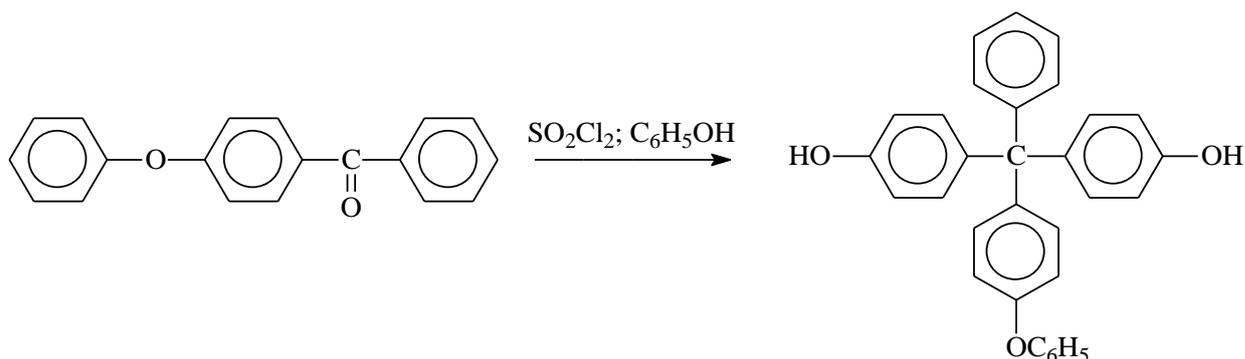
Однако, несмотря на то, что синтез ПЭЭК с боковыми реакционными группами с последующей их химической модификацией является интересным направлением в области синтетической химии, он обладает таким недостатком, как сложность подбора условий поликонденсации, при которых боковые заместители не вступали бы в реакцию, т.е. оставались бы инертными [99-101].

Благодаря интенсивному развитию высокотехнологичных отраслей промышленности сохраняется большой интерес к суперконструкционным полимерным материалам с улучшенными эксплуатационными характери-

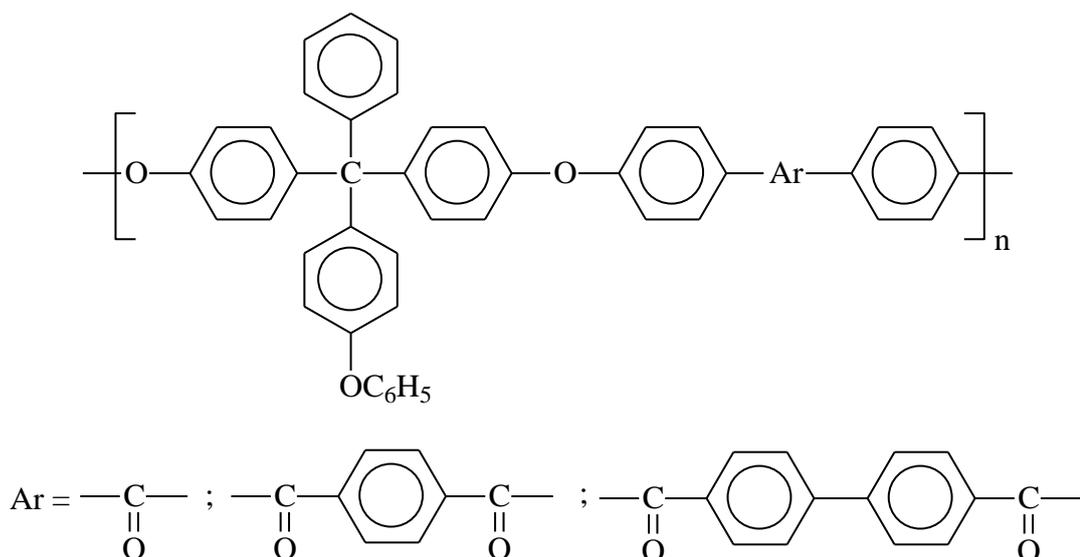
ками. Для решения данной задачи используется принцип макромолекулярного дизайна, позволяющего получать как статистические, так и блоксополимеры. Возможности получения обширного ассортимента полимерных материалов с широким спектром механических свойств путем введения в основную цепь ПЭК различных шарнирных групп показаны в работах [102-117].

Добиться улучшения растворимости и технологичности переработки полимера возможно введением ароматических или же алифатических боковых групп в макромолекулу ПЭК без дальнейшего их химического превращения [118-134].

На основе 4-бензоилдифенилового эфира был получен новый мономер 1,1-бис-(4-гидроксифенил)-1-(4-феноксифенил)-1-фенилметан:



На основе 1,1-бис-(4-гидроксифенил)-1-(4-феноксифенил)-1-фенилметана и дифторпроизводного ароматического соединения были синтезированы аморфные ПЭК в тетраметиленсульфоне со значением приведенной вязкости 0,60-0,78 дл/г [135]:



Полученные сополимеры имеют значения среднечисловых молекулярных масс 29500-34000 г/моль, полидисперсности от 1,94 до 2,01 и температуры стеклования 174-196 °С. Сополимеры характеризуются высокими термическими показателями: так, температура 5 % потери массы превышает 500 °С, а 60 % - 700 °С. Все полимеры растворимы в апротонных и хлорированных неорганических растворителях, образуют прозрачные прочные гибкие пленки ( $\sigma_p = 78-85$  МПа,  $E = 1,9-2,4$  ГПа и  $\varepsilon_p = 7-10$  %).

Введение в полимерную макромолекулу кардовых фрагментов приводит к асимметрии и пространственному затруднению, уменьшению плотности упаковки цепи полимера, что способствует увеличению температуры стеклования [136-148].

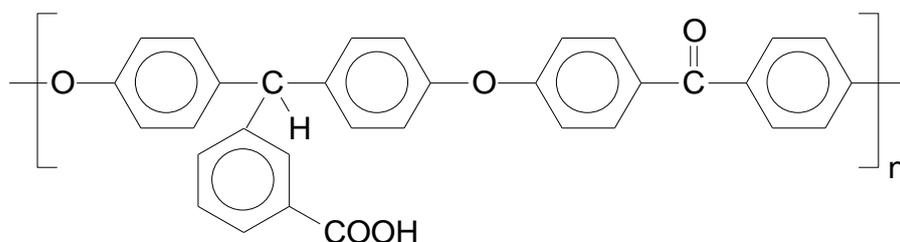
Для получения ПЭК с объемными циклическими группировками предлагается использовать в поликонденсации 3-хлор-3-(дифенилоксид-4'-ил)фталид, 9,9'-бис(4'-гидроксифенил)антрон-10,3,3'-бис(4'-гидроксифенил)фталид, 2-фенил-3,3'-бис(4'-гидроксифенил)фталимидин, 3-хлор-3-(дифенилсульфид-4'-ил)фталид, 9,9'-бис(4'-гидроксифенил)флуорен [149-152].

Авторы [146-148] предложили для получения ПЭК использовать дигалогенидопроизводное, содержащее фталидную группировку, а также 1,1'-дихлор-2,2'-ди(4-оксифенил)этилен, 1,1'-дихлор-2,2'-ди(3,5-дибром-4-окси-

фенил)этилен. Значительно улучшается растворимость ПЭЭК в органических растворителях, повышаются температуры стеклования и текучести при введении кардовых циклических звеньев [153-157].

ПЭЭК с кардовыми фрагментами флуорена и нафталина синтезируют высокотемпературной поликонденсацией 1,5-бис-(4-фторбензоил)-2,6-диметилнафталина и 9,9-бис-(4-гидрокси-3-метилфенил)-флуорена в присутствии карбоната цезия в ДФС или же в ДМСО при 165-200 °С. В сравнении с коммерчески доступным ПЭЭК в данных сополимерах температура стеклования повышается до 280 °С, а модуль упругости достигает 2,93 ГПа. Сополимеры являются аморфными и отличаются хорошей растворимостью в органических и неорганических растворителях [125, 132, 158, 159].

Авторами работ [160-163] описаны синтез и свойства гомополимеров, содержащих карбоксильную, фталимидиновую и гидроксильную группы в боковых заместителях. В работе [123] показан синтез ПЭК с боковыми карбоксильными группами в каждом звене:



Такой способ синтеза достаточно интересен и перспективен, поскольку могут протекать как ионизация, так и образование водородных связей с различными группами. Авторы считают, что такие ПЭК могут проявлять свойства как полиэлектролитов, так и иономеров и нейтральных соединений.

Введение в полимерную цепь различных шарнирных групп способствует модификации физико-механических и термических свойств.

Синтез полифениленсульфидкетонов (ПФСК) проводят в N-МП в авто-

клаве при взаимодействии сульфида натрия или различных тиолов с 4,4'-дифторбензофеноном [164-167]. Образующиеся сополимеры являются кристаллическими и растворимыми только в концентрированной серной кислоте [168-171]. По такому способу образуются полимеры с низкими значениями приведенной вязкости (0,25 дл/г). Проведение реакции поликонденсации в N-циклогексил-2-пирролидоне позволяет повысить температуру синтеза до 290 °С и получать полимеры со значением приведенной вязкости 0,9 дл/г. Попытки проведения синтеза ПФСК в дифенилсульфоне оказались неудачными в связи с плохой сольватирующей способностью неорганической соли [171].

В последние годы значительное внимание получил синтез высокоэффективных материалов путем полимеризации с раскрытием цикла с использованием макроциклических олигомеров в качестве предшественников [172-175]. Макроциклические олигомеры могут быть обработаны в расплаве при меньших температурах, чем соответствующие высокомолекулярные аналоги. Кроме того, для получения высокомолекулярных соединений макроциклические олигомеры подвергаются полимеризации с раскрытием цикла. За короткое время полимеризации можно получить полимеры с высокими молекулярно-массовыми характеристиками без образования в ходе синтеза побочных продуктов. Эти достоинства делают их востребованными материалами в высокотехнологичных областях промышленности, они нашли применение в качестве термостойких и антикоррозионных клеев, аппретирующих материалов для различных наполнителей, термоплавких адгезивов и матриц для композиционных материалов [176, 177].

Синтез макроциклических олигомеров не отличается от синтеза ПФСК. На стадии очистки хлористым метиленом ПФСК выделенный раствор отстаивают в течение 12 часов и затем отфильтровывают макроциклический олигомер. После сушки в вакуумно-сушильном шкафу при 80 °С олигомер пере-

кристаллизуются из хлорбензола [178, 179].

Кристаллические полифениленсульфидкетоны с кетиминовыми группами (ПФСК) можно получить с содержанием кетогруппы до 30 %. Синтез ПФСК проводят в две стадии: на первой стадии получают N-фенил(4,4'-дифторфенил)кетимин взаимодействием анилина с 4,4'-дифторбензофеноном; на второй, полученный мономер в среде гексаметилфосфорамида вступает в реакцию с 4,4'-дифторбензофеноном и сульфидом натрия при 220 °С. С увеличением содержания в сополимере кетиминных групп увеличивается и растворимость в тертрогидрофуране и АДПР [180].

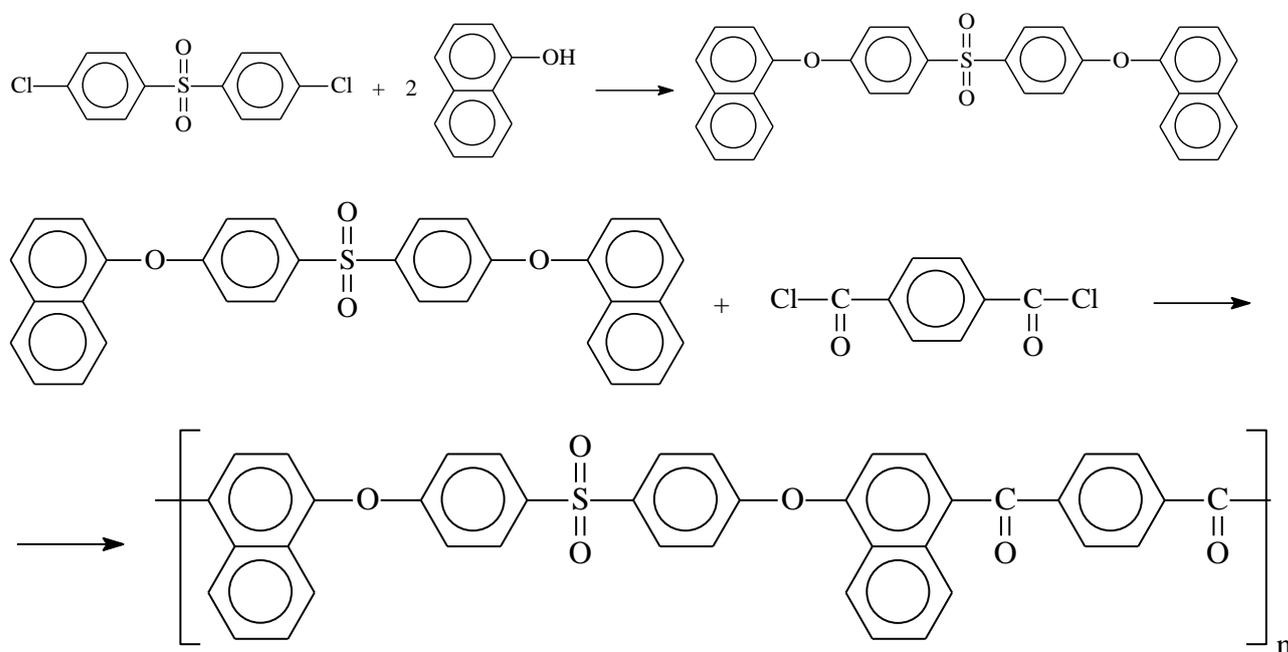
Синтез ПФСК можно провести и в одну стадию, взаимодействием 4,4'-дифторбензофенона с сульфидом натрия в смеси таких растворителей, как дифенилсульфон и 1,3-диметил-4,2-имидазолидинон при их соотношении 1:3. Такое соотношение смеси растворителей обосновано тем, что сульфид натрия нерастворим в дифенилсульфоне, а использование в синтезе в качестве растворителя 1,3-диметил-4,2-имидазолидинона приводит к образованию высокомолекулярного полимера [181].

Высокой молекулярной массы полиариленсульфидкетонамида (ПАСКА) добиваются синтезом из диаминовых мономеров, содержащих в структуре кето-группы в N-метилпирролидоне. Максимальное значение приведенной вязкости сополимера, измеренное в концентрированной серной кислоте, составляет 0,62 дл/г. Сополимер обладает превосходными термическими свойствами, так, температура стеклования равна 195,2 °С, а температура начала разложения – 467,08 °С [182].

Полиэфирсульфонкетоны (ПЭСК) с высокой молекулярной массой могут быть получены высокотемпературной поликонденсацией в АДПР. ПЭСК отличаются повышенной температурой стеклования, а значит, и жесткостью полимерной цепи. Это происходит в результате повышения содержания сульфогрупп в полимерной цепи [183-188].

В несколько этапов проводят синтез растворимых ПЭК, содержащих сульфоновые и нафталиновые группы. На первой стадии синтезируют промежуточный мономер взаимодействием фенола с бис(4-хлорфенил)-сульфоном в сульфолане при температуре 200 °С в течение 4 часов с последующим осаждением в метанол. На второй стадии синтезированный мономер вступает в реакцию с терефталевым либо изофталевым ангидридом в среде N-метилпирролидона при комнатной температуре в течение 8 часов [189].

Авторами [190] были синтезированы полиэфирсульфонкетоны с нафталиновыми звеньями согласно схеме:



Наличие в структуре полимера нафталиновых звеньев обеспечивает высокую термическую стабильность ( $T_{н.д.} = 550$  °С) и лучшую растворимость в органических растворителях. Температура стеклования лежит в диапазоне 200-248 °С, что намного выше по сравнению с коммерчески доступными ПЭК и ПЭК.

Таким образом, из анализа литературных данных по синтезу ПЭК ясно, что имеет место значительный научный и практический интерес разработчиков и исследователей к этому классу полимеров. Это обусловлено уникаль-

ным комплексом свойств ПЭК, таких, как химическая, термо- и радиационная стойкость в сочетании с высокой механической прочностью. Следует отметить, что, несмотря на многочисленные методы синтеза кристаллического ПЭК, единственным промышленно доступным методом является метод высокотемпературной поликонденсации в среде высококипящего апротонного диполярного растворителя – дифенилсульфона.

## **1.2 Переработка полиэфиркетонов методом 3D-печати**

Для получения изделий из полимерных материалов все большую популярность приобретает так называемое аддитивное производство или 3D-печать. В отличие от традиционных способов переработки полимеров (экструзия, литье под давлением, прессование), новая технология позволяет на основе цифровой модели получать объекты любой степени сложности и геометрии. 3D-печать имеет огромный потенциал для сокращения как продолжительности цикла, так и стоимости производства изделия [191].

Перспективными для применения в 3D-технологиях являются суперконструкционные полимеры, такие, как полиэфирэфиркетон [192-195], полиэфиримид [196-200], полифениленсульфон [201-207] и др. Они имеют высокую термостойкость, механическую прочность, химическую и радиационную стойкость, биологическую совместимость [208] и могут быть использованы в широком спектре областей, в том числе в аэрокосмической, автомобильной, электронной и медицинской промышленности [209].

Анализ совокупности экспериментальных данных, полученных к настоящему времени в мире, показывает, что по свойствам 3D-изделия из полимерных материалов уступают литьевым, а большинство 3D-печатных полимерных продуктов по-прежнему используется в качестве концептуальных прототипов, а не функциональных изделий [210]. Такие недостатки ограничивают широкое промышленное применение 3D-печатных полимеров.

В большинстве исследований, посвященных 3D-печати из полимерных материалов, внимание сосредоточено либо на производственном процессе, либо на характеристике конечных деталей [211-215]. При этом если поведение полимерных материалов полностью изучено для таких традиционных производственных процессов, как формование и холодное прессование [211, 216, 217], очень мало внимания уделяется изучению влияния свойств материалов для 3D-печати (текучесть, морфология и др.) на качество получаемых изделий.

### **1.2.1 Печать полиэфиркетонов методом послойного нанесения расплавленной полимерной нити**

Метод послойного нанесения расплавленной полимерной нити (FDM) является одним из самых популярных и быстрорастущих трехмерных методов печати и является альтернативным методом обработки ПЭЭК [218, 219].

Коммерчески доступные высокотемпературные термопласты в чистом виде не поддаются переработке методом FDM в связи с высокой вязкостью расплава. Сложность изготовления деталей из высокотермостойких материалов сводится также и к сложности изготовления изделий, для которых требуется высокая температура экструзии, программируемая термостатическая камера и специализированная платформа, на которой укладывается материал.

Механические свойства деталей FDM в основном зависят от параметров производства, таких, как температура печати, скорость печати, путь сканирования, диаметр сопла, толщина слоя, температура камеры и коэффициент заполнения [220].

По сравнению с такими полимерами, как АБС-пластики и полилактиды, легко поддающимся переработке методом FDM, ПЭЭК имеют более высокую температуру плавления, что при переработке способствует неравномерному распределению полимера между слоями изделия и появлению тре-

щин [221]. Авторы [222-227] исследовали различные параметры и качество печати: получение филаментов методом экструзии; исследование взаимосвязи между различными условиями термической обработки в процессе FDM, а также кристалличности и механических свойств.

Известно, что более высокая или более низкая температура печати, толщина слоя или скорость печати может привести к деформации образца, которые непосредственно влияют на эксплуатационные свойства конечного изделия. Авторы [228] исследовали влияние температуры, скорости печати, толщины слоя филамента и коэффициента заполнения (таблица 2) на механические свойства ПЭЭК.

Таблица 2 – Параметры печати ПЭЭК методом FDM

№	Параметры печати			
	Скорость печати (мм/с)	Толщина слоя филамента (мм)	Температура печати (°C)	Коэффициент заполнения (%)
1	20	0,20	350	20
2	20	0,25	360	40
3	20	0,30	370	60
4	40	0,20	360	60
5	40	0,25	370	20
6	40	0,30	350	40
7	60	0,20	370	40
8	60	0,25	350	60
9	60	0,30	360	20

Из таблицы 3 видно, что максимальный предел прочности для напечатанных образцов составляет  $40,0 \pm 4,4$  МПа, с плотностью заполнения 40 % [229, 230].

Таблица 3 – Механические свойства напечатанных ПЭЭК

№	$\sigma_{п}$ , МПа	$\varepsilon$ , %	$E_{изг}$ , МПа
1	$27,2 \pm 1,5$	$11,6 \pm 1,1$	$379,9 \pm 20,0$
2	$33,2 \pm 7,3$	$11,8 \pm 1,4$	$416,3 \pm 20,6$
3	$35,5 \pm 5,0$	$11,1 \pm 1,9$	$453,8 \pm 91,3$
4	$33,7 \pm 3,2$	$13,5 \pm 1,3$	$423,6 \pm 15,2$
5	$29,9 \pm 4,2$	$8,8 \pm 1,3$	$576,5 \pm 49,9$
6	$25,6 \pm 1,5$	$11,3 \pm 0,7$	$355,2 \pm 25,0$
7	$40,0 \pm 4,4$	$14,3 \pm 1,1$	$522,9 \pm 32,1$
8	$39,1 \pm 5,2$	$10,4 \pm 0,9$	$533,1 \pm 51,4$
9	$27,9 \pm 1,5$	$8,5 \pm 0,8$	$475,7 \pm 43,2$

Прочность на растяжение для образцов 4 и 8 выше, а относительное удлинение больше для образцов 4 и 7. Можно заключить, что механические свойства 7-го образца являются наилучшими (рисунок 1)

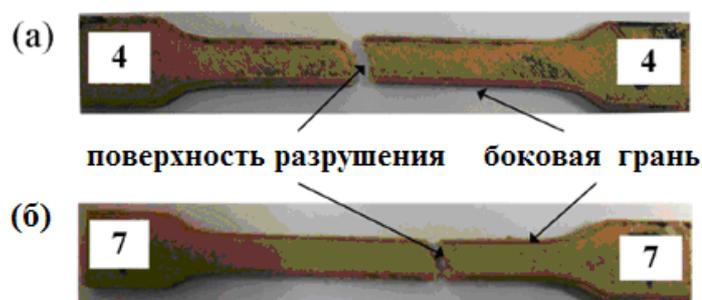


Рисунок 1 – Напечатанные образцы 4 и 7, испытанные методом одноосного растяжения [226]

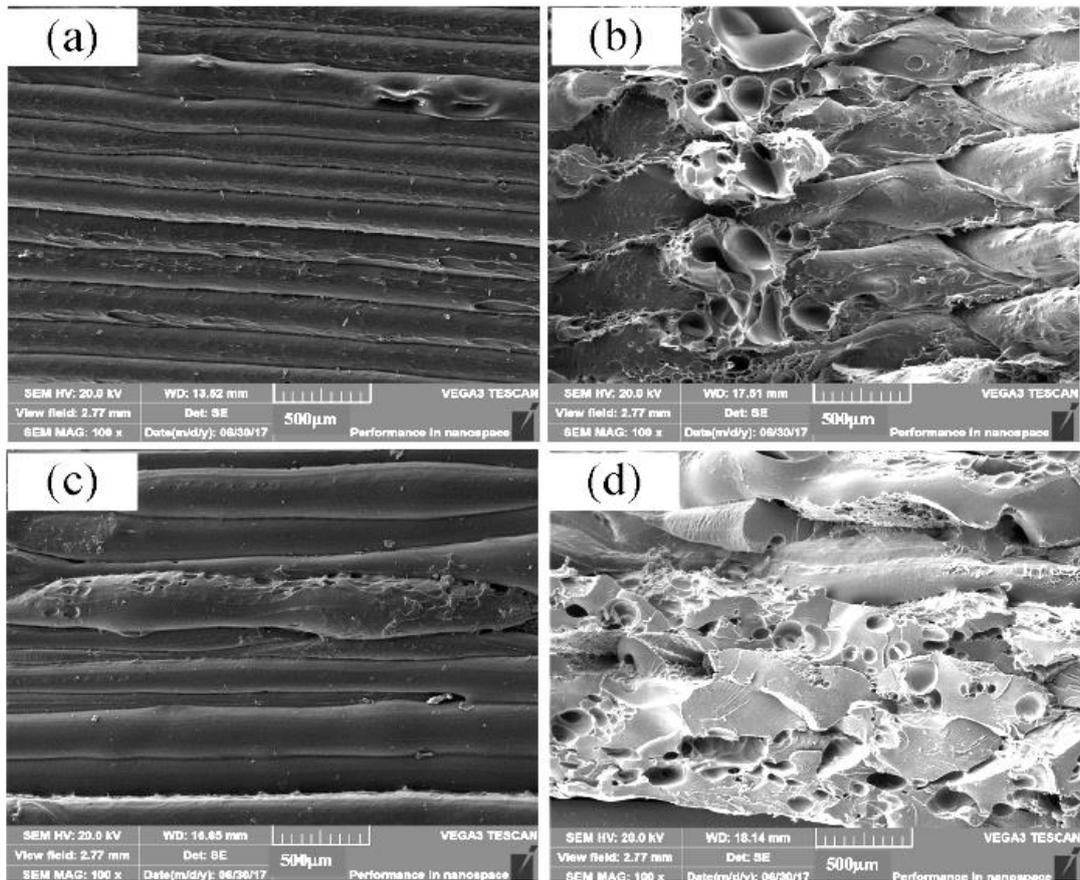


Рисунок 2 – Микрофотографии СЭМ напечатанных образцов [226]

В процессе 3D-печати ПЭЭК методом FDM, как видно из рисунка 2, возникают различные дефекты. Скорей всего это связано с температурными режимами печати, так в устройстве с закрытой камерой (без подогрева до определенной температуры) при изготовлении пробных образцов появляется деламинация, расслоение материала, загибание изделия и малая адгезия к платформе, что приводит к нарушению прочности изделия и его конструктивной формы.

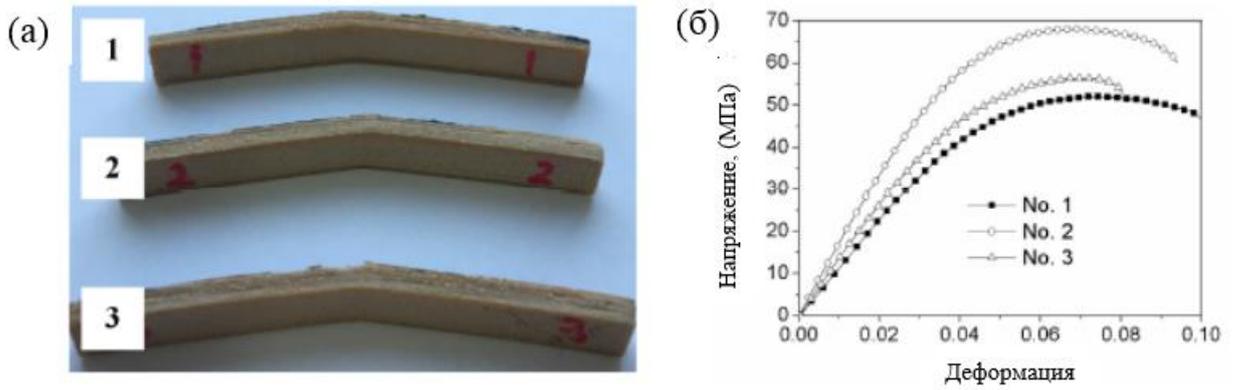


Рисунок 3 – Исследование на удар (а) и изгиб (б) напечатанных образцов ПЭЭК

Напечатанные образцы исследовали для полноты оценки механических свойств также на удар и изгиб (рисунок 3). Максимальная прочность на изгиб и модуль изгиба составляют 68,2 и 1658,6 МПа соответственно. Средняя ударная вязкость и поглощенная энергия для образцов ПЭЭК составляет 101,2 кДж/м<sup>2</sup> и 3,25 Дж соответственно (рисунок 4).

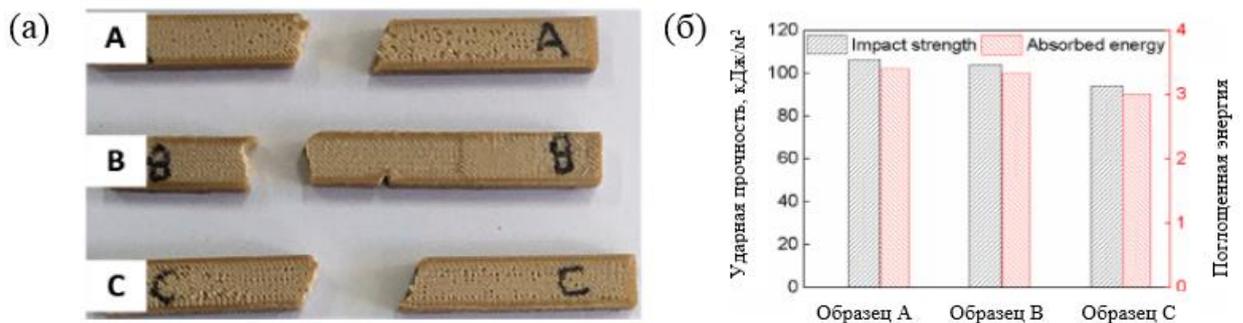


Рисунок 4 – Средняя ударная вязкость (а) и поглощение энергии (б) напечатанных образцов ПЭЭК

В связи с тем, что в мире отсутствует научно-технический задел, позволяющий эффективно использовать в аддитивных технологиях ПЭЭК, можно заключить, что 3D-печать ПЭЭК методом FDM является весьма перспективной для получения образцов со сложной геометрической формой.

## 1.2.2 Печать полиэфиркетонов методом селективного лазерного спекания

Основным методом, используемым для изготовления 3D-изделий из кристаллического ПЭК, является селективное лазерное спекание (SLS). Технология SLS основана на последовательном спекании слоев полимерного порошка с помощью лазера высокой мощности [231]. Попадая на порошок, лазерный луч расплавляет его, и происходит пропекание на толщину двух или трех слоев для лучшего спекания последующего слоя с предыдущим (рисунок 5).

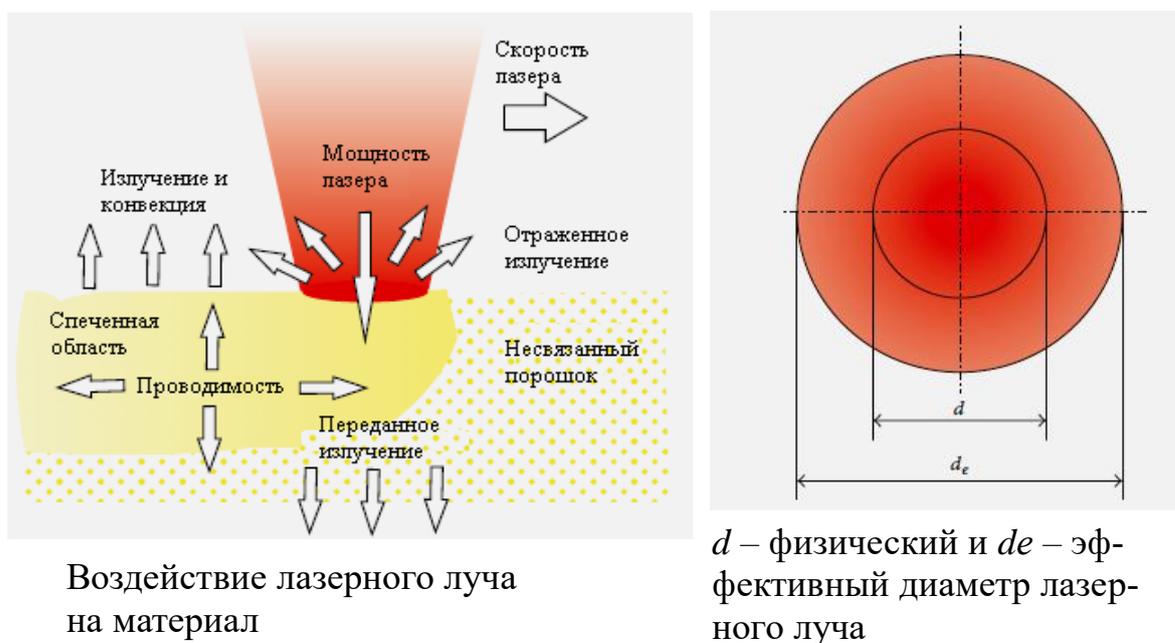


Рисунок 5 – Механизм спекания порошков

В зависимости от плотности энергии, которая зависит от скорости, мощности и диаметра лазера, порошок плавится частично или полностью, при этом происходит разрушение кристаллических структур, в частности, сферолитной (рисунок б), которая наиболее характерна для полиэфиркетонов.

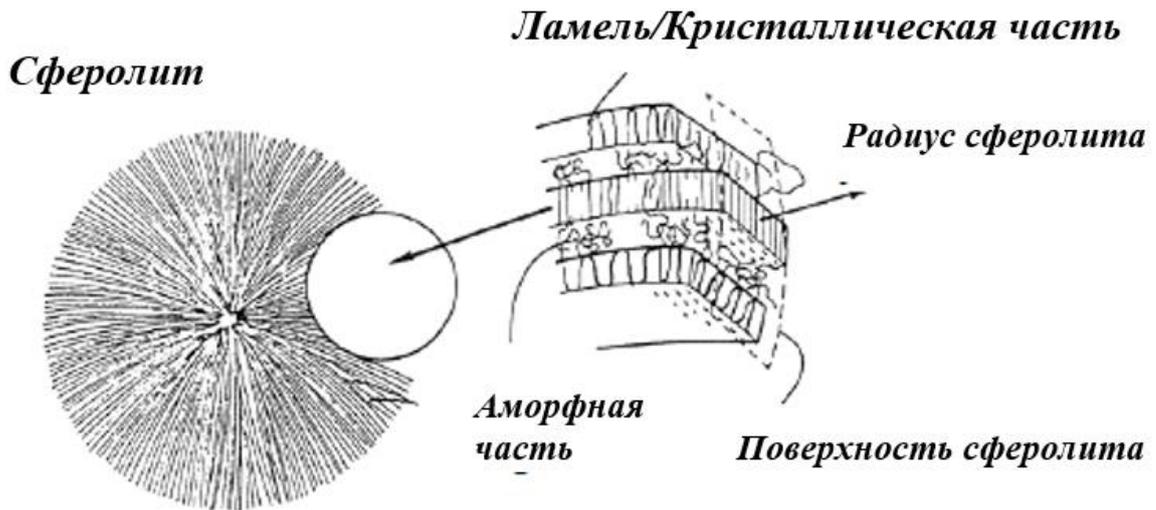


Рисунок 6 – Сферолитная кристаллическая структура

При частичном плавлении частиц происходит спекание, а при полном – сплавление, и грань между ними достаточно размытая (рисунок 7). Отсутствие давления приводит к тому, что формируется пористая структура и как следствие изделие по своим механическим свойствам уступает литьевым. Решением является использование полимеров с оптимальной вязкостью расплава.

Таким образом, на качество и свойства напечатанных изделий методом SLS могут влиять следующие параметры: структура, обуславливающая температуры плавления и кристаллизации и вязкость используемого полимера; форма и размер частиц порошка и, как следствие, сыпучесть и насыпная плотность; скорость и мощность лазера; температуры подогрева верхнего и нижнего слоя порошка и камеры в целом. Таким образом, подбор и оптимизация комплекса указанных параметров является важной задачей, обеспечивающей высококачественную печать [232].

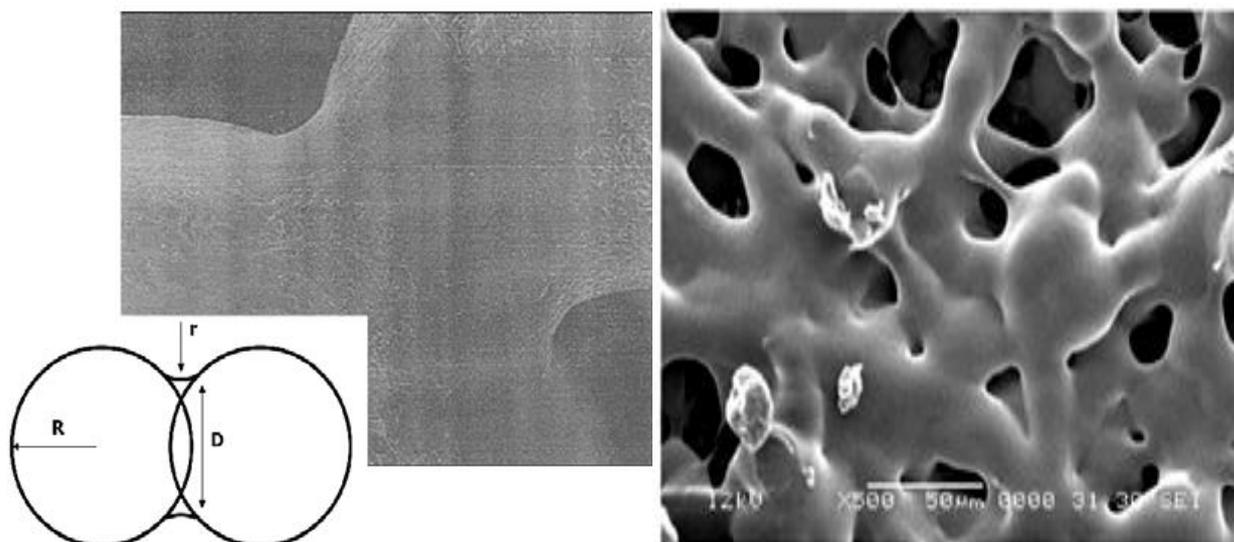


Рисунок 7 – Спекание и сплавление частиц полимерного порошка

Исходя из вышесказанного, для качественного изготовления 3D-изделий методом SLS необходимо соблюдение следующих условий:

- диапазон термодинамически стабильной области для печати между температурами плавления и кристаллизации полимера должен быть 20-25 °С. В данной области полимер находится ниже температуры плавления и выше температуры кристаллизации, что обеспечивает стабильность формы и благоприятные условия для спекания следующего слоя;
- показатель текучести расплава полимера должен быть не менее 4 г/10 мин. Для обеспечения хорошего слияния слоев после перехода полимера в вязкотекучее состояние необходима достаточная подвижность расплава. Показатель текучести расплава тем выше, чем выше температура, однако при повышенной вязкости расплав начинает деструктурировать не достигая нужных реологических свойств. В связи с этим необходима достаточная текучесть расплава для обеспечения качественной печати;
- форма частиц порошка полимера должна быть близкой к сферической, с гладкой поверхностью. Форма и размеры частиц влияют на насыпную плотность и сыпучесть порошка, от чего зависят равномерность укладываемого слоя и его плотность. При достаточно плотной упаковке частиц достигается

лучшая спекаемость и монолитность образцов;

– средний размер частиц должен быть 40-70 мкм (содержание частиц размером меньше 20 мкм не более 10 %, содержание частиц больше 120 мкм не более 10 %). Степень пропекания происходит на 2 слоя. В случае слишком крупных частиц сложно достичь пропекания без частичной деструкции верхнего слоя, к тому же упаковка крупных частиц более рыхлая.

Для возможности печати ПЭК были исследованы три марки НР-3, 150PF и 450PF [231].

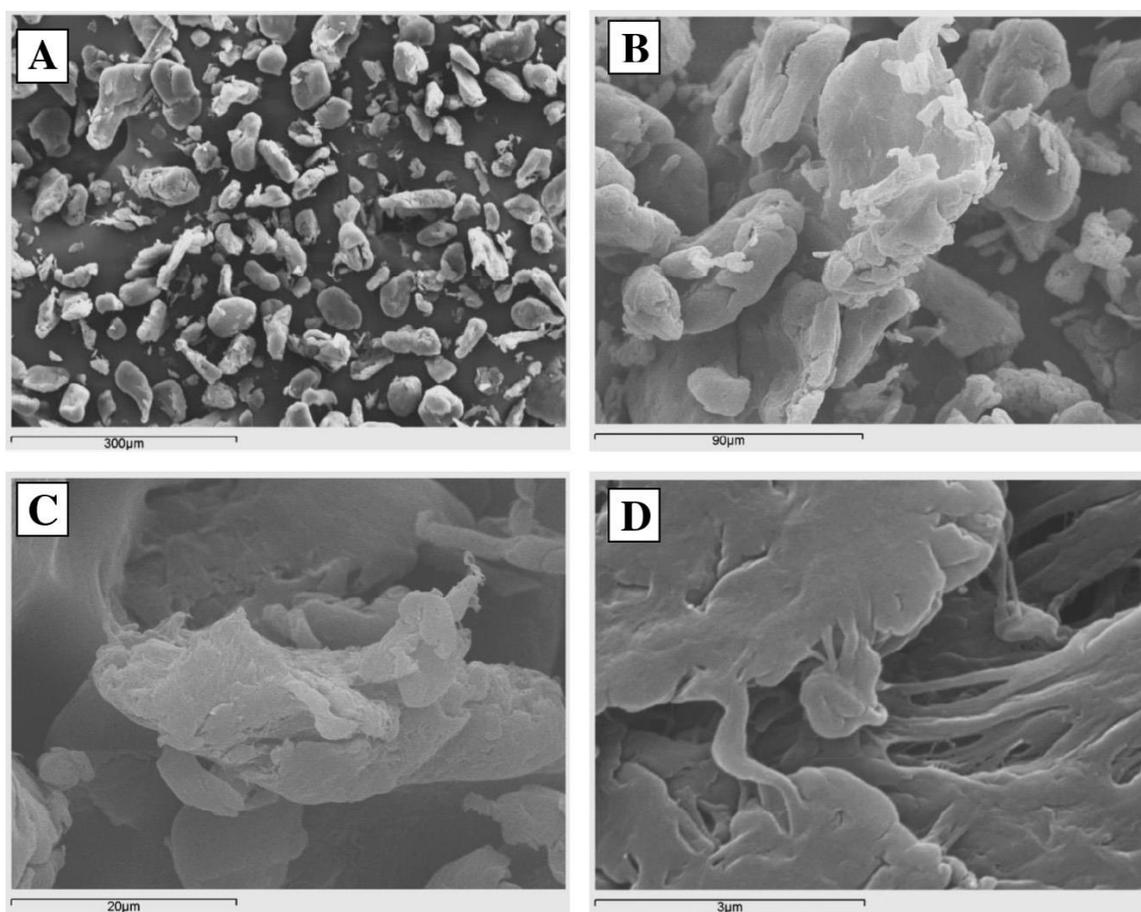


Рисунок 8 – Микрофотографии ПЭК 450PF

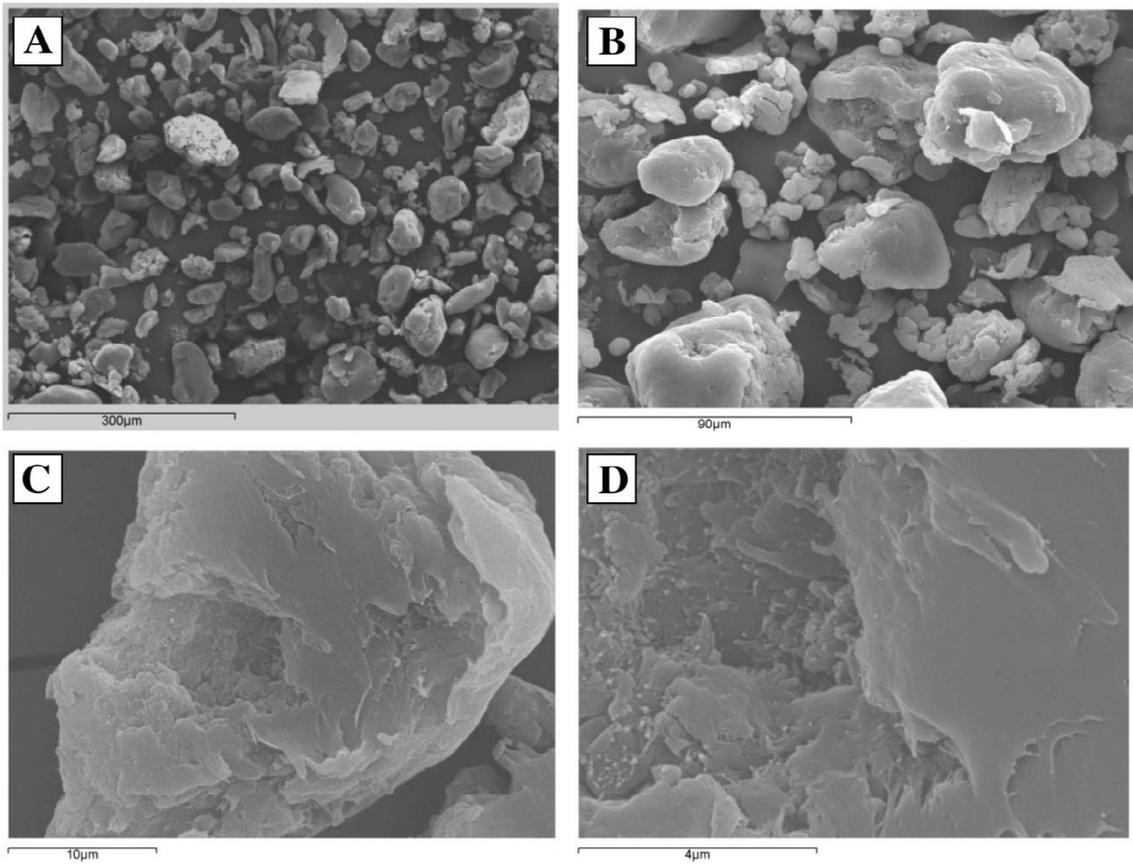


Рисунок 9 – Микрофотографии ПЭК 150PF

Как показывают микрофотографии (рисунки 8, 9), порошки 150PF и 450PF являются недостаточно плотными с шероховатой поверхностью, а ПЭК марки НР-3 имеют более округлую форму частиц порошка, что позволяет печатать бездефектные изделия (рисунок 10) [231].

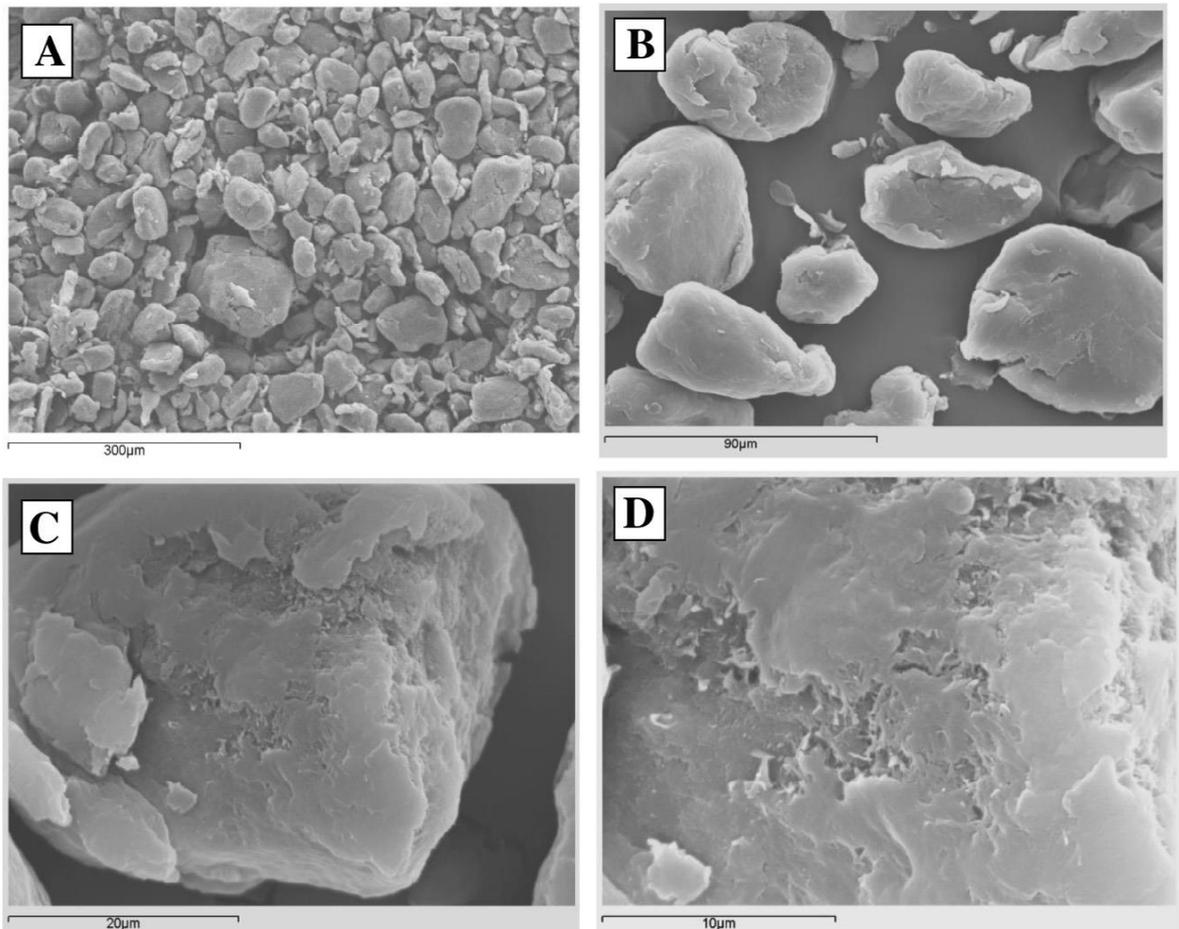


Рисунок 10 – Микрофотографии ПЭК НР 3

На рисунке 11 заметно неравномерное распределение порошка (а, б) в рабочей камере 3D-принтера, очевидно, что это связано с большим разбросом по размерам частиц порошка, что приводит к образованию пустот и неровных слоев в порошковом слое, вызывая образование дефектов в спеченном изделии.

Насыпная плотность порошка полимера должна быть не менее  $0,25 \text{ г/см}^3$ . Высокая насыпная плотность благоприятно влияет на плотность спекаемых образцов, так как для них характерна меньшая пористость.

Мощность лазера должна быть в диапазоне 18-24 Вт. Слишком низкая мощность лазера не обеспечивает достаточного пропекания и сплавления частиц, соответственно качество и свойства напечатанных образцов достаточно низкие. Чрезмерно высокая мощность вызывает деструкцию полимерного

материала, поэтому необходима оптимальная мощность, которая обеспечивала бы хорошее сплавление без деструкции материала.

Основным параметром, определяющим качественное спекание частиц, является плотность энергии лазерного излучения [235]:

$$ED = \frac{P}{v \cdot SS},$$

где  $P$  - мощность лазера,  $v$  – скорость сканирования и  $SS$ - интервал лазерного сканирования.



а

б



в

Рисунок 11 - а-HP-3, б- 450 PF, в- 150 PF [219]

Авторы [236] исследовали влияния мощности лазера и плотности энергии на качество печати ПЭЭК (таблица 4). Как показали результаты исследований, среднее значение прочности на растяжение увеличивалось при более высоких плотностях энергии (рисунок 12). Такие результаты согласуются с результатами ранее проведенных исследований по печати нейлона [237-239].

Можно отметить, что значения прочности на растяжение, соответствующие плотностям энергии 0,026, 0,029, 0,032 Дж/мм<sup>2</sup>, не отличаются значительно, и можно сделать вывод, что они приводят к аналогичным механическим характеристикам исследуемых образцов.

Таблица 4 – Параметры обработки частиц ПЭЭК с определенной мощностью лазера 3D-принтера

№ образца	$v = 2550$ мм/с; $SS = 0,2$ мм Мощность лазера, Вт	Плотность энергии, Дж/мм <sup>2</sup>
1	7,5	0,015
2	9,0	0,018
3	12,0	0,024
4	13,5	0,026
5	15,0	0,029
6	16,5	0,032

Скорость перемещения лазера должна быть 1500-3000 мм/с. Скорость также влияет на плотность энергии, исходя из чего необходим подбор оптимального режима печати;

- температура верхнего слоя порошка должна быть 330-335 °С;
- температура нижних слоев порошка должна быть около 300 °С.

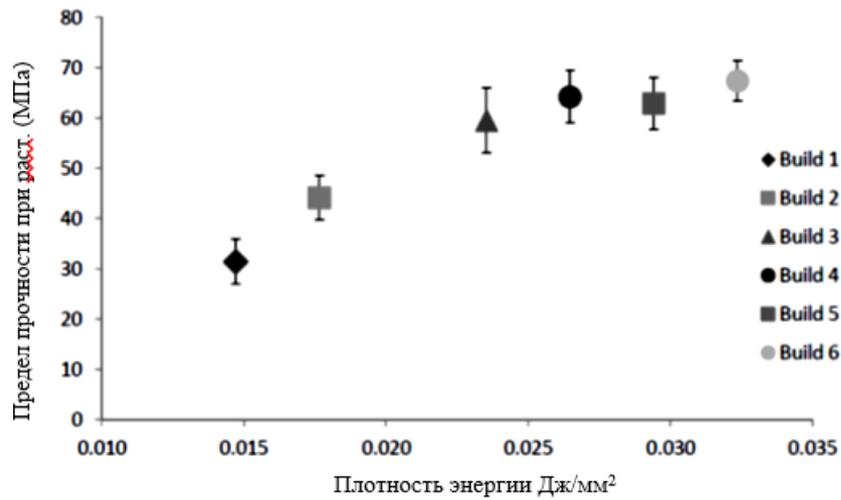


Рисунок 12 – Зависимость предела прочности при растяжении от плотности энергии [232]

Температуры подогрева нижнего и верхнего слоя порошка играют ключевую роль в подавлении процессов быстрой кристаллизации, которые вызывают отрицательные эффекты при спекании слоев и приводят к деформированию получаемого изделия. Оптимально подобранные температуры позволяют качественно укладывать слои при печати и предотвращают коробление [233, 234].

Таким образом, обеспечение указанных параметров печати является необходимым условием для получения прочных и высокомодульных изделий методом SLS.

К основному недостатку данной технологии можно отнести отсутствие давления при спекании частиц порошка, что приводит к формированию пористой структуры изделия, вследствие чего напечатанные образцы уступают по механическим свойствам литьевым.

### 1.3 Выводы к обзору литературы

Резюмируя рассмотренный в литературном обзоре массив информации, можно сделать следующие выводы:

- наиболее перспективным путем синтеза ароматических полиэфиркетонов и сополиэфиркетонов на сегодняшний день остается метод высокотемпературной поликонденсации по механизму нуклеофильного замещения в среде дифенилсульфона в присутствии карбонатов щелочных металлов;
- исследования последних лет в основном направлены на синтез сополимеров различной структуры с целью регулирования свойств в нужном направлении, что позволяет значительно расширить сферы применения полимерных материалов за счет повышения термических и физико-механических свойств. Данные материалы находят широкое применение в авиа- и космической промышленности, машиностроении, медицине и электро- и радиотехнике и др.;
- анализ мировой научной литературы в области исследований выявил круг вопросов, которые к настоящему времени остаются малоисследованными и не решенными. Так, с одной стороны, в настоящее время определены основные требования, предъявляемые к полимерным материалам в различных технологиях 3D-печати, но с другой стороны, основное внимание исследователей направлено на отработку технологических режимов сплавления или спекания существующих, промышленно доступных полимерных материалах и их влиянию на характеристики получаемых материалов и изделий. При этом практически отсутствуют работы, касающиеся направленного синтеза полимерных материалов, модификации имеющихся полимеров, разработке композитных материалов и исследования влияния условий синтеза на свойства полимеров, позволяющие использовать их в технологиях 3D-печати.

- Кроме того, немаловажным является тот факт, что в литературе не освещены комплексные исследования зависимости термических и механических свойств полиэфиркетонов от молекулярной массы. При этом данные исследования необходимы для разработки методики ПЭЭК с оптимальным сочетанием реологических, механических и термических свойств необходимых для качественной печати изделий как методом SLS так и FDM.

Таким образом, в настоящее время в мире отсутствует научно-технический задел, позволяющий целенаправленно получать суперконструкционные полимеры, в частности, полиэфиркетоны, с комплексом заданных свойств, необходимых для эффективного использования данных материалов в аддитивных технологиях. Свойства получаемых 3D-изделий ограничиваются свойствами имеющихся на рынке материалов, которые заметно снижаются при 3D-печати.

В связи с этим создание научного задела в области направленного синтеза полимерных материалов, обеспечивающего получение 3D-изделий с требуемыми эксплуатационными свойствами, является весьма перспективным и динамично развивающимся направлением современной химии полимеров, а выбранное в данной диссертационной работе направление исследований является весьма актуальным.

## ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Исходные вещества и растворители

Чистоту используемых в работе реагентов и растворителей проверяли по температуре плавления и показателю преломления.

**4,4'- дифторбензофенон (ДФБФ)** – «Alfa Aesar», со степенью чистоты 99 %, очищали перекристаллизацией из изопропилового спирта с последующей сушкой в вакуумно-сушильном шкафу при 100 °С,  $T_{\text{пл}} = 108$  °С ( $T_{\text{пл}} = 109$  °С).

**1,4- дигидроксибензол (ГХ)** – «Вектон», марки "высший сорт" использовали без предварительной очистки, сушили в вакуумно-сушильном шкафу при 100 °С.  $T_{\text{пл}} = 174$  °С ( $T_{\text{пл}} = 173-175$  °С).

**4,4'– дигидроксидифенил (ДГДФ)** – китайского производства марки «хч» сушили в вакууме при 100 °С и использовали без дополнительной очистки.  $T_{\text{пл}} = 284$  °С ( $T_{\text{пл}} = 284-285$  °С).

**Карбонат калия ( $K_2CO_3$ )** – «Вектон», марки «чда» предварительно измельчали и сушили в вакууме при 100 °С.

**Карбонат натрия ( $Na_2CO_3$ )** – «Вектон», марки «чда» предварительно измельчали и сушили в вакууме при 100 °С.

**Дифенилсульфон (ДФС)** – «Sigma-Aldrich» со степенью чистоты 99 % сушили в вакуумно-сушильном шкафу при 100 °С.  $T_{\text{пл}} = 127$  °С ( $T_{\text{пл}} = 123-129$  °С).

**Изопропиловый спирт (ИС)** – «Реахим», марки «хч» сушили над хлоридом кальция ( $CaCl_2$ ) в токе сухого инертного газа – азота.  $T_{\text{кип}} = 82$  °С,  $n_{D20} = 1,3776$ .

**Ацетон** – «Реахим», марки «хч» использовали без предварительной очистки.  $T_{\text{кип}} = 56$  °С,  $n_{D20} = 1,3591$  ( $T_{\text{кип}} = 55-56$  °С).

**Метанол** – «Реахим», марки «хч» использовали без предварительной очистки.  $T_{\text{кип}} = 64 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $n_{\text{D}20} = 1,3286$  ( $T_{\text{кип}} = 64\text{-}65 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

**Терефталоил хлорид (ТФХ)** – "Sigma-Aldrich" марки "хч" (99%) использовали без предварительной очистки.  $T_{\text{пл}} = 83 \text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $T_{\text{пл}} = 82\text{-}84 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

**4-хлордифенилсульфон (4-ХДФС)** - "Sigma-Aldrich" со степенью чистоты 98% очищали перекристаллизацией из изопропилового спирта с последующей сушкой в вакуумно-сушильном шкафу при  $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .  $T_{\text{пл}} = 93 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (92-94).

**4-фторбензофенон (4-ФБФ)** - "Sigma-Aldrich" со степенью чистоты 98 % очищали перекристаллизацией из изопропилового спирта с последующей сушкой в вакуумно-сушильном шкафу при  $90 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .  $T_{\text{пл}} = 113 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (113-114  $^{\circ}\text{C}$ ).

**1,2-дихлорэтан (ДХЭ)** – «Вектон», марки «хч» промывали 8 %-м раствором гидроксида натрия, затем тщательно промывали дистиллированной водой до нейтральной среды и сушили над оксидом фосфора (V) 12 часов. После чего кипятили в течение трех часов со следующей порцией оксида фосфора (V) и несколько раз перегоняли над оксидом фосфора (V). В процессе дробной перегонки отбирали фракцию, кипящую при  $83 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .  $T_{\text{кип}} = 83^{\circ}\text{C}$ ,  $n_{\text{D}20} = 1,4444$  ( $T_{\text{кип}} = 83 \text{ }^{\circ}\text{C}$ )

## **2.2 Методики синтеза полиэфиркетона и сополимеров на его основе**

### **2.2.1 Синтез полиэфирэфиркетона на основе 1,4-дигидроксибензола**

В трехгорлый реакционный сосуд, снабженный механической мешалкой, термопарой, капилляром для подачи газообразного азота, ловушкой Дина-Старка и обратным холодильником, загружают 33,03 г (0,3 моль) ГХ, 65,46 г (0,3 моль) ДФБФ, 24,88 г (0,18 моль) карбоната калия, 19,08 г

(0,18 моль) карбоната натрия, 300 г ДФС. Реакционную массу нагревают в течение 2 ч до 320 °С и при данной температуре в течение 5 ч непрерывно перемешивают в токе инертного газа. По окончании синтеза полимер охлаждают до 250 °С и выгружают в металлический поддон. Охлажденную монолитную массу измельчают и промывают горячим ацетоном и изопропиловым спиртом до полной отмывки от ДФС, многократно горячей дистиллированной водой от примесей фторида калия и натрия. Порошок сушат в вакуумно-сушильном шкафу при 120 °С в течение 12 ч.

### **2.2.2 Синтез сополиэфиркетона на основе 1,4-дигидроксибензола и 4,4'-дигидроксиdifенила**

В качестве примера приведена методика синтеза сополимера 50:50 ГХ:ДГДФ.

В трехгорлый реакционный сосуд, снабженный механической мешалкой, термопарой, капилляром для подачи инертного газа, ловушкой Дина-Старка и обратным холодильником, загружают 27,53 г (0,25 моль) ГХ, 46,55 г (0,25 моль) ДГДФ, 109,09 г (0,5 моль) ДФБФ, 82,82 г (0,5 моль) карбоната калия, 10,6 г (0,1 моль) карбоната натрия, 500 г ДФС. Реакционную массу нагревают в течение 2 ч до 320 °С и 5 ч непрерывно перемешивают в токе инертного газа. По окончании синтеза полимер охлаждают до 250 °С и выгружают в металлический поддон. Охлажденную монолитную массу измельчают и промывают горячим ацетоном и изопропиловым спиртом до полной отмывки от ДФС, многократно горячей дистиллированной водой от примесей фторида калия и натрия. Порошок сушат в вакуумно-сушильном шкафу при 120 °С в течение 12 ч.

### **2.2.3 Синтез мономера (М-I) на основе терефталойлхлорида и 4-хлордифенилсульфона**

В трехгорлый реакционный сосуд, снабженный механической мешалкой, капельной воронкой, термопарой, насадкой для отвода хлористого водорода загружают 21,33 г (0,165 моль) безводного  $AlCl_3$ , и, интенсивно перемешивая, приливают из капельной воронки 50 мл 1,2-дихлорэтана. Образовавшуюся суспензию охлаждают в бане со льдом до 0 °С. При такой температуре в реакционную систему загружают 20,13 г (0,08 моль) 4-ХДФС и 8,21 г (0,04 моль) ТФХ. При данной температуре синтез проводят в течение 4 часов. По окончании синтеза содержимое колбы при перемешивании выливают в 2 л ледяной дистиллированной воды, подкисленной 30 мл концентрированной соляной кислоты. Нижний органический слой отделяют от воды в делительной воронке, после чего перегоняется в колбе Вюрца и отгоняется 35 мл ДХЭ. Сконцентрированный раствор выливают в чашку Петри, в которой при комнатной температуре закристаллизовывается мономер. Полученный порошок перекристаллизовывают из метанола. Получены кристаллы белого цвета сушат в вакуумно-сушильном шкафу при 70 °С в течение 12 часов.

### **2.2.4 Синтез сополиэфиркетона на основе синтезированного мономера (М-I) и 4,4'-дифторбензофенона**

В трехгорлый реакционный сосуд, снабженный механической мешалкой, термопарой, капилляром для подачи инертного газа, ловушкой Дина-Старка и обратным холодильником, загружают 11,01 г (0,1 моль) ГХ, 16,36 г (0,075 моль) ДФБФ, 15,875 г (0,025 моль) М-I, 13,02 г (0,1 моль) карбоната калия, 5,29 г (0,05 моль) карбоната натрия, 100 г ДФС. Реакционную массу нагревают в течение 2 ч нагревают до 320 °С и 6 ч непрерывно перемешивают в токе инертного газа. По окончании синтеза полимер охлаждают до

250 °С и выгружают в металлический поддон. Охлажденную монолитную массу измельчают и промывают горячим ацетоном и изопропиловым спиртом до полной отмывки от ДФС, многократно горячей дистиллированной водой от примесей фторида калия и натрия. Порошок сушат в вакуумно-сушильном шкафу при 120 °С в течение 12 ч.

### **2.2.5 Синтез сополиэфиркетона на основе синтезированного мономера (М-I), 4,4'-дифторбензофенона и смеси 1,4-дигидроксибензола и 4,4'-дигидроксицифенила**

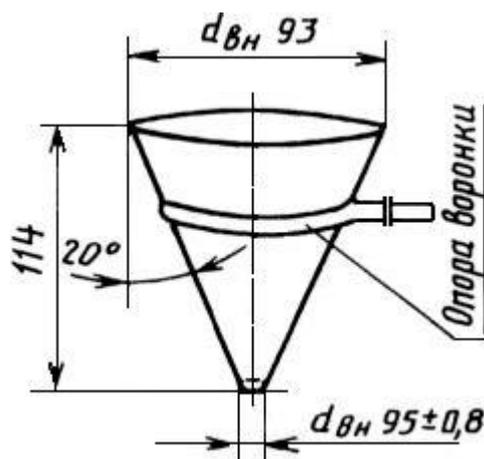
В трехгорлый реакционный сосуд, снабженный механической мешалкой, термопарой, капилляром для подачи инертного газа, ловушкой Дина-Старка и обратным холодильником, загружают 8,26 г (0,075 моль) ГХ, 4,65 г (0,025 моль) ДГДФ, 16,36 г (0,075 моль) ДФБФ, 15,875 г (0,025 моль) М-I, 13,02 г (0,1 моль) карбоната калия, 5,29 г (0,05 моль) карбоната натрия, 100 г ДФС. Реакционную массу нагревают в течение 2 ч нагревают до 320 °С и 6 ч непрерывно перемешивают в токе инертного газа. По окончании синтеза полимер охлаждают до 250 °С и выгружают в металлический поддон. Охлажденную монолитную массу измельчают и промывают горячим ацетоном и изопропиловым спиртом до полной отмывки от ДФС, многократно горячей дистиллированной водой от примесей фторида калия и натрия. Порошок сушат в вакуумно-сушильном шкафу при 120 °С в течение 12 ч.

### **2.3. Определение технологических свойств порошков полиэфирэфиркетонов**

*Определение сыпучести* полиэфиркетонов проводили согласно ГОСТ 25139-93. Метод определения сыпучести материала в виде порошка основан на измерении времени течения материала через воронку указанных размеров

(рисунок 13). Испытуемые образцы выдерживались в течение 24 ч в стандартных условиях при температуре  $23\pm 1$  °С и относительной влажности  $50\pm 5$  % и испытывались в тех же условиях. Испытание повторяют 3 раза при аналогичных условиях с использованием различных образцов.

Выходное отверстие воронки закрывают с помощью закрывающегося устройства. Высыпают в воронку массу испытуемого образца в граммах в количестве, в 100 раз превышающем его насыпную плотность, измеренную в граммах на миллилитр по ГОСТ 11035.1. Во избежание уплотнения материала пробу засыпают по стенкам воронки, быстро снимают закрывающее устройство и одновременно включают секундомер. Дают материалу свободно высыпаться и останавливают секундомер в тот момент, когда весь материал пройдет через выходное отверстие воронки.



Риснок 13 – Испытательная воронка с опорой

**Насыпную плотность** порошков измеряли по ГОСТ 11035.1-93. Насыпную плотность определяют, исходя из массы порошка, заполняющего при свободном насыпании сосуд с определенным объемом. Воронку устанавливают вертикально, чтобы нижнее отверстие находилось на расстоянии 20-30 мм над измерительным цилиндром и соосно с ним. Тщательно перемешанную пробу порошкообразного материала засыпают в закрытую с помощью крышки снизу воронку, быстро убирают крышку и дают возможность

материалу пересыпаться в измерительный цилиндр. Когда измерительный цилиндр заполняется, прямой пластиной выравнивают верх содержимого цилиндра, чтобы убрать избыточный материал. Взвешивают содержимое измерительного цилиндра с точностью до 0,1 г с помощью весов. Выполняют два определения на приборе испытуемого формовочного материала.

Насыпную плотность испытуемого материала в грамм на кубический сантиметр вычисляют по формуле:

$$\rho_{\text{нас}} = \frac{m}{V}$$

где,  $m$  - масса содержимого измерительного цилиндра, г;

$V$  - объем измерительного цилиндра (т.е. 100), см<sup>3</sup>.

За результат принимают среднее арифметическое результатов двух определений.

## **2.4 Приготовление стандартных образцов для испытаний**

### **2.4.1 Литье под давлением со- и полиэфирэфиркетонов**

Образцы со- и полиэфиркетонов для испытаний были получены методом литья под давлением на термопластавтомате SZS-20 (Китай) при температуре материального цилиндра 410-420 °С, температуре формы 150 °С и давлении закипания 8 бар. Отлитые образцы перед испытанием конденсировались по ГОСТ 12423-66 не менее 16 ч при 23±2 °С и относительной влажности 50±5 %. Испытания образцов проводятся при аналогичных условиях, если в нормативно-технической документации на конкретную продукцию нет других указаний.

### 2.4.2 3D-печать со- и полиэфирэфиркетонов

3D-печать синтезированных полимеров проводилась на 3D-принтере Fortus 400 mc фирмы Stratasys (США) методом послойного нанесения расплавленной полимерной нити. Для печати использована нить диаметром 1,75 мм, полученная на лабораторном двухшнековом экструдере марки «TwinTechScrew 10 mm» (Великобритания). Температура переработки 365-370 °С для ПЭЭК, средняя скорость вращения шнеков экструдера во время переработки составляет 130-140 об/мин, скорость подачи материала не более 50-55 об/мин. Температура печати составляет 415-420 °С. Распечатанные образцы перед испытаниями кондиционировали не менее 16 ч по ГОСТ 12423-2013 при температуре  $(23 \pm 2)$  °С и относительной влажности  $(50 \pm 5)$  %.

## 2.5 Методы исследования синтезированных полимеров

### 2.5.1 Исследование структуры со- и полиэфирэфиркетонов

Исследование структуры полимеров проведено *методом ИК-спектроскопии* на ИК-спектрометре «Spectrum Two» (Perkin Elmer) в диапазоне от 4000 до 450  $\text{см}^{-1}$ .



Рисунок 14 – ИК-спектрометр “SPECTRUM TWO” фирмы Perkin Elmer

## 2.5.2 Исследование термических свойств

*Термогравиметрический анализ* синтезированных полимеров проводили согласно ГОСТ 29127-91 на дериватографе TGA 4000 фирмы «Perkin Elmer» на воздухе. Скорость подъема температуры составляла 5 °С/мин. Исследования проводились в диапазоне от 30 до 750 °С.

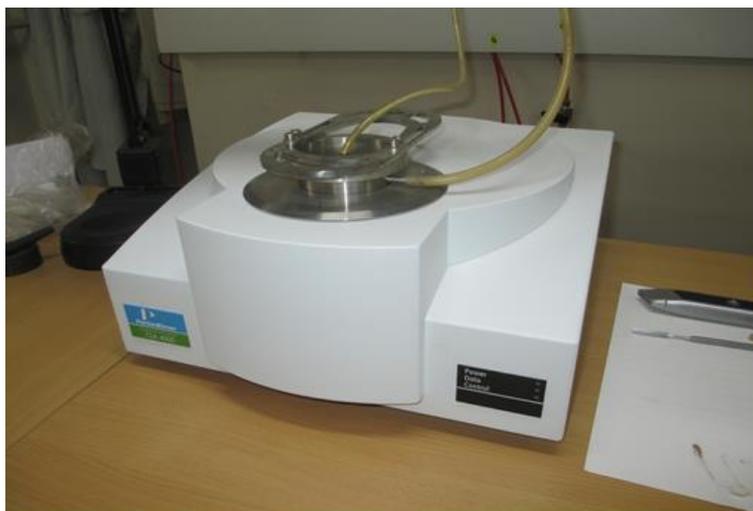


Рисунок 15 – Дериватограф «Perkin Elmer TGA 4000»

Анализ синтезированных полимеров методом дифференциальной сканирующей калориметрии проводился согласно ГОСТ Р 55135-2012 на приборе DSC 4000 фирмы Perkin Elmer в воздушной среде в диапазоне от 25 до 370 °С. Скорость сканирования составляла 5 °С/мин. За результат анализа принимали значения, полученные при втором нагревании образца в соответствии с ГОСТ 56724-2015, Р 55134 «Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Часть 3. Определение температуры и энтальпии плавления и кристаллизации».

*Газовохроматографический анализ* проводили на хроматографе «ЦВЕТ-800». Для проведения газохроматографических исследований синтезированных образцов была использована специально разработанная пиролизная приставка [240] (рисунок 16), позволяющая подавать в рабочую камеру инертный газ, кислород, либо воздух с различной степенью влажности.

В приставке предусмотрена холодильная камера для сбора жидких продуктов разложения полимера. Исследование процесса разложения полимеров в открытой и закрытой системах возможно за счет гидрозатвора, установленного в конце линии.

Нагрев образцов осуществлялся со скоростью  $50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  при закрытом гидрозатворе.

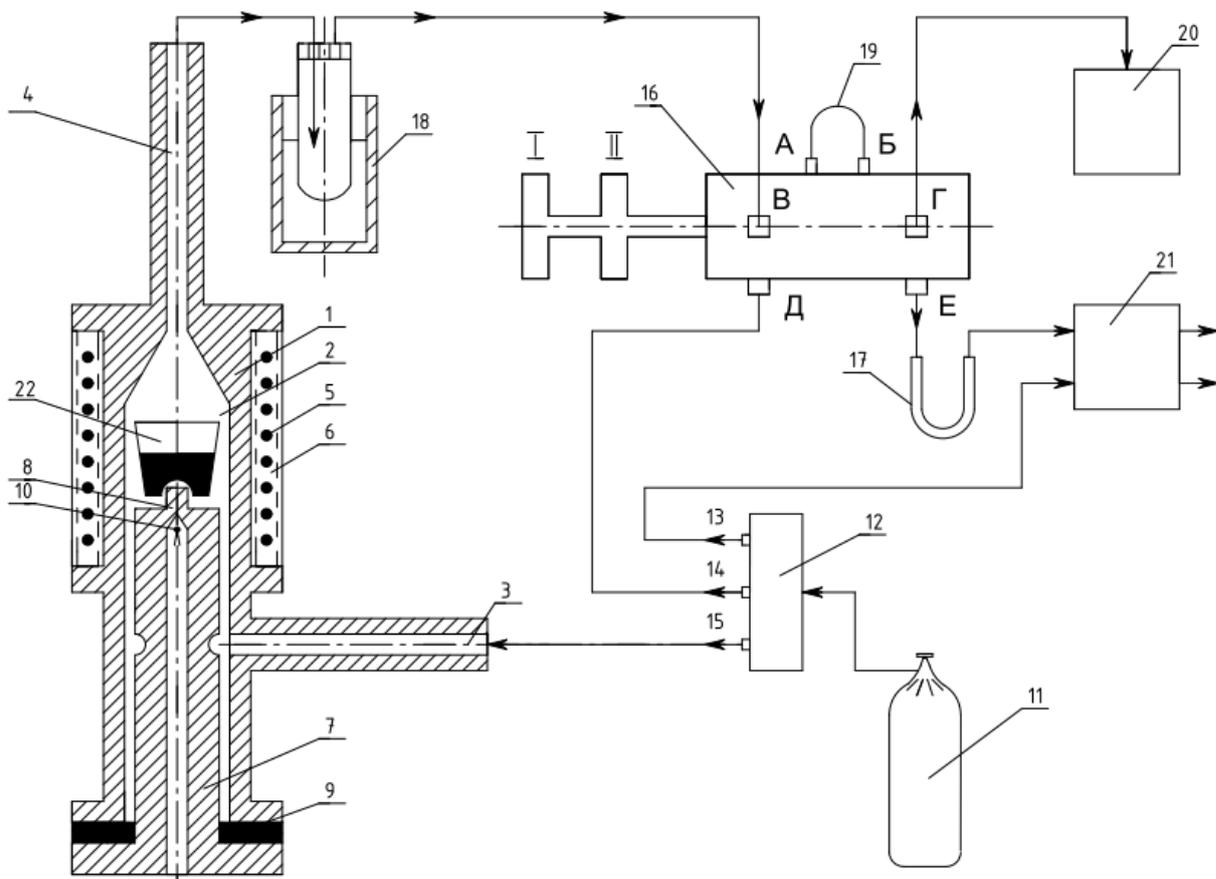


Рисунок 16 – Схема специальной приставки для газового хроматографа:

1 – пиролизическая ячейка; 2 – рабочая камера; 3, 4 – входной и выходной каналы для подачи газов; 5 – нагревательный элемент; 6 – теплоизоляционный слой; 7 – пробка-заглушка с держателем тигля; 8, 9 – герметизирующая прокладка; 10 – контролирующая термопара; 11 – баллон с газом; 12 – блок подготовки газов; 13, 14 – газовые линии хроматографа; 15 – третья газовая линия (подает газ в камеру ячейки); 16 – шестипортовый кран-дозатор; 17 – разделительная колонка; 18 – холодильная камера; 19 – дозирующая петля;

20 – гидрозатвор; 21 – аналитический блок хроматографа; 22 – тигель с навеской исследуемого образца.

Анализ газообразных продуктов – водорода, угарного и углекислого газа, выделяющихся при термической и термоокислительной деструкции образцов полимеров, проводили при следующих режимах:

- объемный расход газа-носителя (аргона) – 30 мл/мин;
- температура детектора – 160 °С;
- температура испарителя – 100 °С;
- температура термостата колонок – 100 °С;
- ток детектора – 80 мА.

### 2.5.3 Механические испытания синтезированных полимеров

*Ударную вязкость по Изоду* определяли испытанием стандартизированных полимерных брусков размерами 4×10×80 мм, изготовленных литьем под давлением и 3D печатью методом FDM, на приборе Gotech Testing Machine CT-7045-MD (Тайвань) согласно ГОСТ 19109-84. Энергия маятника 11 Дж.

*Определение модуля упругости при изгибе* проводили на универсальной испытательной машине Gotech Testing Machine GT-TCS 2000 (Тайвань), соответствующей ГОСТ 4648-71. Стандартизированные образцы в виде брусков, имеющих размеры 4×10×80 мм, для определения модуля упругости при изгибе изготовлены методом литья под давлением и 3D-печати методом FDM.

Модуль упругости при изгибе ( $E_{\text{изг.}}$ ) вычисляется по формуле:

$$E_{\text{изг.}} = (\sigma_{f2} - \sigma_{f1}) / (\varepsilon_{f2} - \varepsilon_{f1}),$$

где  $\sigma_{f1}$  – изгибающее напряжение, измеренное при прогибе  $s_1$ , МПа;

$\sigma_{f2}$  – изгибающее напряжение, измеренное при прогибе  $s_2$ , МПа;

$\varepsilon_{f1}$  – относительная деформация при изгибе, равная 0,0005;

$\varepsilon_{f2}$  – относительная деформация при изгибе, равная 0,0025.

Для измерения модуля упругости при изгибе вычисляют значения прогиба  $s_1$  и  $s_2$ , соответствующие заданным значениям относительной деформации изгиба  $\varepsilon_{f1}=0,0005$  и  $\varepsilon_{f2}=0,0025$  по формуле:

$$s_i = \varepsilon_{fi} * L^2 / 6h,$$

где  $i = 1$  или  $2$ ;

$\varepsilon_{fi}$  – соответствующая относительная деформация изгиба;

$L$  – расстояние между опорами, мм;

$h$  – толщина образца, мм.

**Предел текучести и относительное удлинение** определяли на стандартизированных образцах в виде лопаток длиной 115 мм, шириной рабочей части 6 мм, толщиной 2 мм, полученных литьем под давлением и 3D печатью методом FDM, на универсальной испытательной машине Gotech Testing Machine GT-TCS 2000 (Тайвань) в соответствии с ГОСТ 11262-80.

#### 2.5.4 Исследование реологических свойств

**Показатель текучести расплава (ПТР)** определяли на приборе ИИРТ-5. Образец загружают в нагретую до 380 °С экструзионную камеру ИИРТ-5 и выдерживают в течение 5 минут до полного расплавления. После этого в экструзионную камеру вводят поршень с нагрузкой в 5 кг. Под действием этого усилия расплав полимера выдавливается через капилляр ( $d = 2,095$  мм).

Для измерения ПТР отбирались отрезки, последовательно отсекаемые каждые 10 секунд, экструдированного полимера. После охлаждения отрезки взвешивались каждый в отдельности с погрешностью не более 0,0001 г. Масса отрезка определялась как среднее арифметическое результата взвешивания всех отрезков.

ПТР определялся по соотношению:

$$ПТР = \frac{600 \cdot m}{t}, \text{ г/(10 мин)},$$

где  $m$  – средняя масса экструдированных отрезков, г;

$t$  – интервал времени между двумя последовательными отсечениями, с.

За результат испытаний принимается среднее арифметическое двух определений на трех отрезках материала, расхождение по массе между которыми не превышает 5 %.

**Метод турбидиметрического титрования** использован для изучения молекулярно-массового распределения полимеров. Анализ 0,01 % раствора полимера в дихлоруксусной кислоте проводили на приборе ФЭК-56М. В качестве осадителя использован изопропиловый спирт.

**Значения приведенной вязкости** определяли в концентрированной серной кислоте ( $\rho = 1,83$  г/мл) при 25 °С для растворов 0,5 % раствора на вискозиметре Уббелюде с диаметром капилляра 0,34 мм. Расчет  $\eta_{пр}$  [дл/г] осуществляли по формуле:

$$\eta_{прив} = (\tau_1 / \tau_0 - 1) / c,$$

где  $\tau_0$  – среднее значение времени истечения растворителя, сек;  $\tau_1$  – среднее значение времени истечения раствора полимера, сек;  $c$  – концентрация раствора

## ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### 3.1 Оптимизация методики синтеза полиэфирэфиркетона для получения материала, применимого в 3D-печати

Новое направление технологии переработки полимеров – 3D-печать в отличие от традиционных способов (экструзия, литье под давлением, прессование) позволяет на основе цифровой модели получать объекты любой степени сложности и геометрии. Главным преимуществом 3D-печати является сокращение как времени цикла, так и стоимости производства изделия.

На сегодняшний день известно множество способов 3D-печати, где полимерные материалы могут использоваться в виде порошков, нитей, смолы и т.д. При этом наиболее широко используемыми методами, которые позволяют получать конкретные рабочие детали для различных конструкций и узлов, являются методы селективного лазерного спекания (SLS) и послойного нанесения расплавленной полимерной нити (FDM).

Как известно, 3D-печать методом SLS предъявляет особые требования к полимерным порошкам. Для обеспечения качественного спекания полиэфиркетонов необходимо, чтобы полимер имел отдаленные друг от друга не менее чем на 25 °С температурно-фазовые переходы (плавления и кристаллизации), сферическую форму частиц с размером 40-70 мкм и насыпную плотность не менее 0,25 г/см<sup>3</sup>.

Метод FDM, также предъявляет определенные требования к полимерным материалам. Как правило, это высокие реологические свойства и низкая усадка, исходя из чего, в основном используются аморфные полимеры.

Высокотемпературные термопласты, к которым относятся и полиэфиркетоны являются самыми перспективными материалами для высокотехнологичного формования функциональных изделий ответственного назначения с использованием 3D технологий, однако, несмотря на высокий интерес, про-

являемый в последние годы к полиэфирэфиркетонам, до сих пор ограничено число работ по исследованию влияния условий их синтеза на свойства конечных продуктов. Данные о количественных закономерностях вообще отсутствуют. В связи с этим, а также из-за отсутствия комплексных исследований о влиянии структуры, степени кристалличности, молекулярной массы на свойства полиэфиркетонов, определяющие применимость в аддитивных технологиях они не могут в полном объеме раскрыть свои потенциальные возможности в технологиях аддитивного производства.

С целью получения полимерного материала, удовлетворяющего вышеуказанным требованиям, было исследовано влияние условий синтеза на реологические, термические и физико-механические свойства полиэфирэфиркетона.

### **3.1.1 Регулирование реологических характеристик ПЭЭК путем изменения соотношения мономеров**

Как известно, успешность протекания синтеза полимерных материалов методом поликонденсации во многом определяется природой растворителя, температурно-временным режимом и соотношением исходных мономеров.

Проведенный анализ научно-технической литературы показал, что дифенилсульфон является оптимальным растворителем для получения кристаллического ПЭЭК. Это связано с его высокой температурой кипения (379 °С), которая предотвращает выпадение полимера из реакционной массы на ранних стадиях и позволяет достигнуть необходимых значений молекулярной массы. В качестве щелочного агента для перевода бисфенольного мономера в феноксидный анион оптимальным является использование тонкоизмельченного карбоната калия, взятого в избытке 5 %.

Основными способами регулирования длины макромолекулы полимера

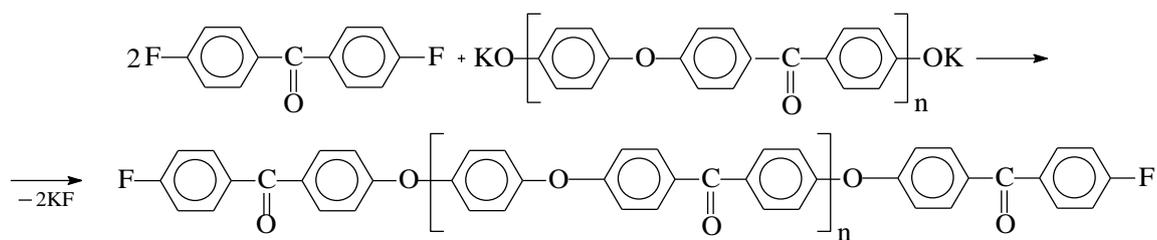
в процессе синтеза являются: изменение соотношения исходных мономеров и введение монофункционального реагента.

Молекулярная масса полимеров, синтезируемых неравновесной поликонденсацией, при взаимодействии двух мономеров определяется их соотношением. При этом согласно правилу неэквивалентности функциональных групп, избыток одного из исходных веществ приводит к понижению молекулярного веса полимера. Таким образом, остановка роста полимерной цепи в неравновесной поликонденсации при проведении ее в присутствии избытка одного из исходных веществ вызывается тем, что на определенном этапе реакции образовавшиеся макромолекулы будут иметь на обоих концах цепи одинаковые функциональные группы избыточного компонента, исключающие дальнейшие элементарные акты реакции, приводящие к росту полимерной цепи.

Указанное правило неэквивалентности функциональных групп было применено для определения и оптимизации соотношения мономеров при получении полиэфирэфиркетонов.

С целью изучения влияния соотношения мономеров на реологические свойства ПЭЭК, проводили его синтез при одинаковых температурно-временных режимах (320 °С, 5 ч) в дифенилсульфоне при одновременной загрузке 1,4-дигидроксибензола (ГХ) и 4,4'-дифторбензофенона (ДФБФ). Синтез ПЭЭК проводили с использованием щелочного агента – карбоната калия. При этом синтез ПЭЭК проводили при избытке дигалогенсодержащего мономера – ДФБФ от 0,5 до 4 %. Это связано с тем, что полимеры, содержащие галогеновые концевые группы, являются более термо-, огне- и гидролитически стойкими по сравнению с полимерами, имеющими концевые гидроксильные группы.

Синтез ПЭЭК, содержащих концевые фтор-группы осуществляли согласно следующей схеме:



Структура синтезированных полимеров подтверждена методом ИК-спектроскопии.

Для ИК-спектров ароматических мономеров характерны в первую очередь три области:

- 1) около  $3000 \text{ см}^{-1}$ , обусловленная валентными колебаниями С–Н;
- 2) область  $1600\text{-}1500 \text{ см}^{-1}$ , связанная со скелетными колебаниями ароматических углерод-углеродных связей и значительно варьирующаяся по положению пиков в зависимости от строения;
- 3) область ниже  $900 \text{ см}^{-1}$ , относящаяся к деформационным колебаниям С–Н ароматического кольца.

На ИК-спектрах синтезированных полиэфирэфиркетонов наблюдаются все полосы поглощения характерные для данного класса полимеров (рисунок 17).

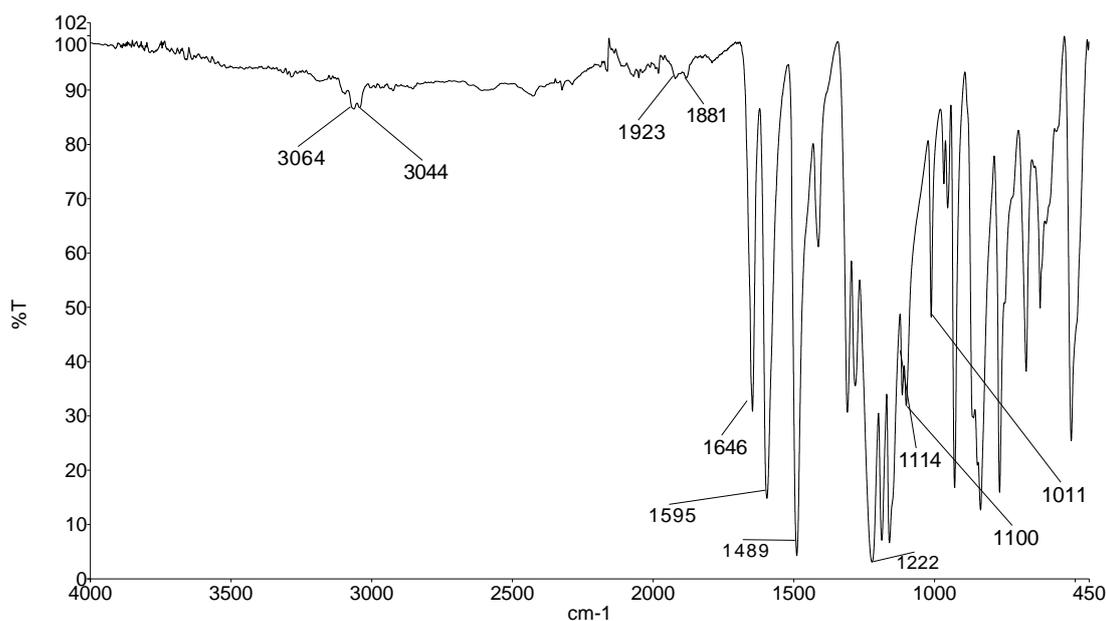


Рисунок 17 – ИК-спектр синтезированного ПЭЭК

Поглощение в области  $1600\text{-}1400\text{ см}^{-1}$  ароматических соединений проявляется в виде трех полос: при  $1600\text{ см}^{-1}$ ,  $1500\text{ см}^{-1}$  и  $1450\text{ см}^{-1}$ . Интенсивность этих полос меняется в широких пределах. Если бензольное кольцо сопряжено с ненасыщенной группой становится характерным появление полосы при  $1580\text{ см}^{-1}$ . В спектрах, синтезированных ПЭЭК, интенсивные полосы, связанные со скелетными колебаниями ароматических углерод-углеродных связей, проявляются полосами с максимумами при  $1595$  и  $1489\text{ см}^{-1}$ .

Плоские деформационные колебания СН паразамещенных бензольных колец проявляются в диапазоне  $1125\text{-}1080\text{ см}^{-1}$ . В спектре ПЭЭК они проявляются в виде полос с максимумами при  $1114\text{ см}^{-1}$  и  $1100\text{ см}^{-1}$ . Интенсивная полоса с максимумом при  $1646\text{ см}^{-1}$  связана с колебаниями C=O. Небольшие полосы с пиками в области  $3044$  и  $3064\text{ см}^{-1}$  соответствуют колебаниям C-H связей. У исследуемых полиэфирэфиркетонов ассиметричные валентные колебания группы Ar-O-Ar проявляются в области  $1222$  и  $1011\text{ см}^{-1}$ .

Подробный анализ ИК спектров ПЭЭК позволяет также оценить степень чистоты синтезированных порошков. Основной, трудноудаляемой примесью в получаемых порошках ПЭЭК является используемый при синтезе растворитель – дифенилсульфон. По наличию или отсутствию характеристических полос в спектрах, синтезированных ПЭЭК соответствующих дифенилсульфону можно судить о степени чистоты полученного порошка.

На рисунке 18 представлены ИК спектры чистого ПЭЭК и порошка ПЭЭК, содержащего остатки растворителя. Как видно из представленных ИК-спектров, даже наличие 2-3 % примеси дифенилсульфона ведет к появлению дополнительных полос с максимумами в области  $1448$ ,  $730$ ,  $589$  и  $564\text{ см}^{-1}$ .

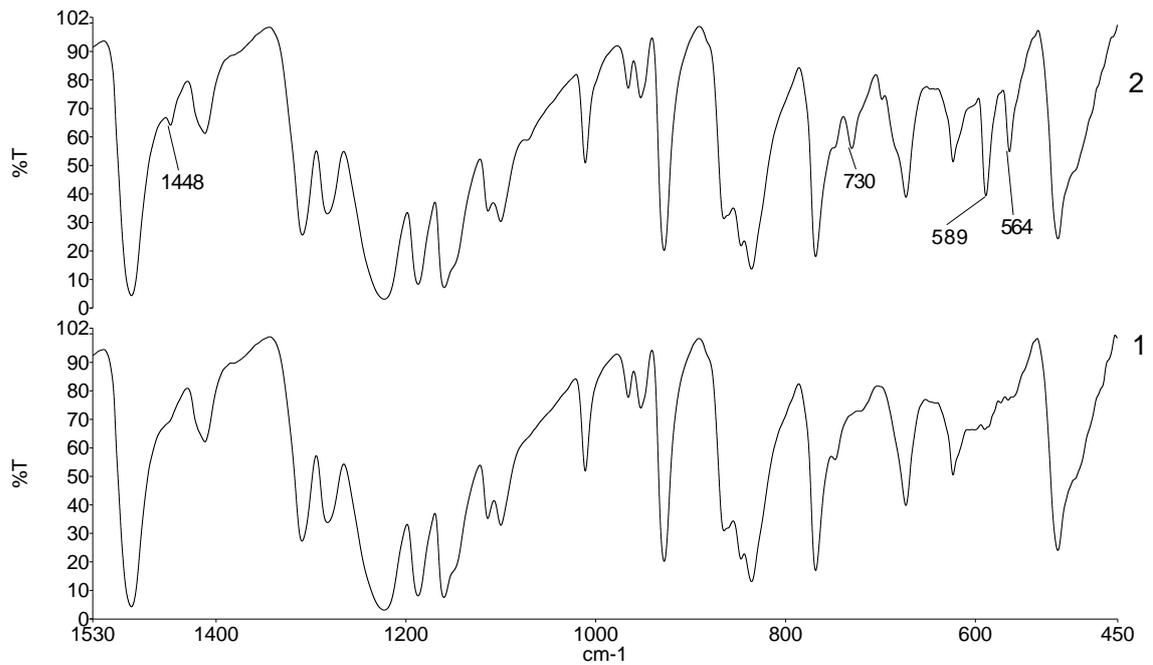


Рисунок 18 – ИК-спектры ПЭЭК: чистого (1); с примесью дифенилсульфона (2)

Также методом ТГА можно определить присутствие примесей дифенилсульфона в образцах ПЭЭК, которые, как видно на кривых, приводят к снижению термостойкости (рисунок 19).

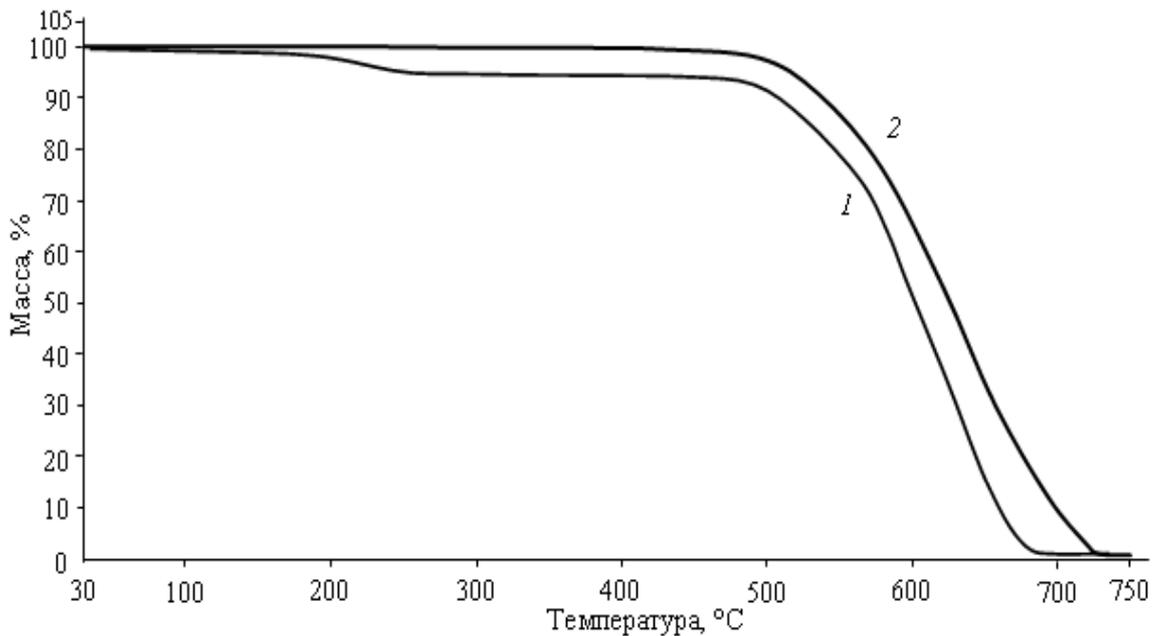


Рисунок 19 – Кривые ТГА: ПЭЭК: 1 – чистого; 2 – с примесью дифенилсульфона

Как и следовало ожидать, использование в процессе поликонденсации избытка ДФБФ приводит к снижению приведенной вязкости и ПТР (таблица 5).

Таблица 5 – Зависимость приведенной вязкости и ПТР синтезированных ПЭЭК от избытка 4,4'-дифторбензофенона

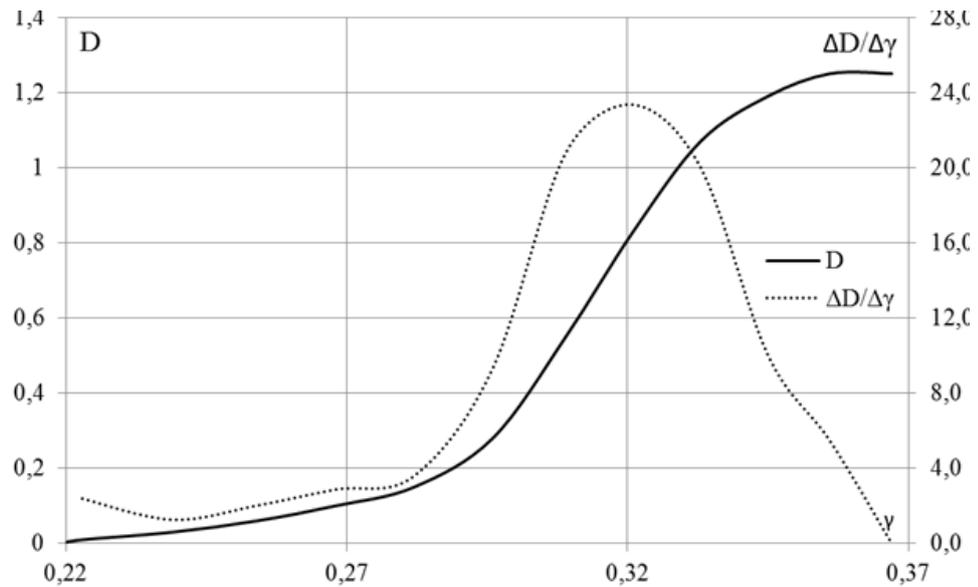
Образец	Избыток ДФБФ, %	$\eta_{\text{прив}}^*$ , дл/г	ПТР, г/10мин**
ПЭЭК-1	0	0,72	0,15
ПЭЭК-2	0,5	0,50	0,70
ПЭЭК-3	1,0	0,45	2,66
ПЭЭК-4	1,1	0,43	8,60
ПЭЭК-5	1,2	0,37	25,40
ПЭЭК-6	1,5	0,32	52,00
ПЭЭК-7	2,0	0,28	80,00
ПЭЭК-8	3,0	0,18	111,00
ПЭЭК-9	4,0	0,12	-

\*- значение приведенной вязкости ( $\eta_{\text{прив}}$ ) было измерено в 0,5 % растворе концентрированной серной кислоты

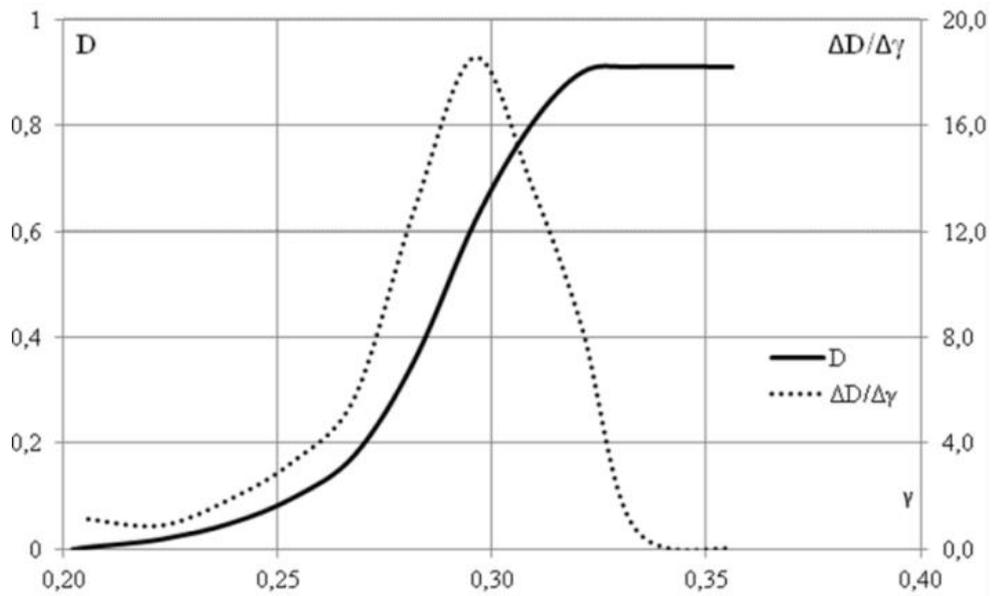
\*\* - ПТР определяли при 380 °С и нагрузке 5 кг.

В связи с тем, что на характеристики полимерного материала значительное влияние оказывает не только величина молекулярной массы, но и молекулярно-массовое распределение (ММР), изучено ММР синтезированных ПЭЭК на примере образцов с 1 и 2 % избытком ДФБФ (рисунок 19). Для исследования ММР ПЭЭК в качестве растворителя была использована дихлоруксусная кислота (ДХУК), а в качестве осадителя изопропиловый спирт. ПЭЭК растворяется в ДХУК только при нагревании и при этом образуется однородный истинный раствор полимера.

Результаты исследований, представленные на рисунке 20, показывают, что образцы ПЭЭК имеют узкое распределение по молекулярным массам. Это также свидетельствует о том, что взаимодействие между звеньями макромолекулярной цепи больше, чем с молекулами растворителя за счет чего полимерный клубок сжимается, его размеры становятся меньше, и это приводит к относительному сужению ММР.



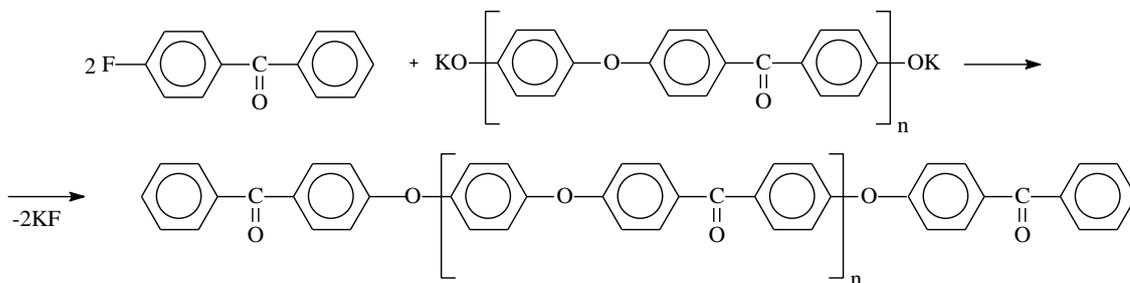
а



б

Рисунок 20 – ММР образца ПЭЭК синтезированного с 1 % избытком ДФБФ (а); с 2 % избытком ДФБФ (б)

Представляло интерес изучить способ регулирования молекулярной массы ПЭЭК введением монофункционального реагента. В связи с этим, проведен синтез ПЭЭК с 1,2 % 4-фторбензофенона (4-ФБФ) в качестве регулятора роста макромолекулы ПЭЭК в соответствии со схемой:



Проведенные исследования по регулированию молекулярной массы (ММ) в процессе синтеза введением монофункционального реагента 4-фторбензофенона (4-ФБФ) показали, что приведенная вязкость синтезированных ПЭЭК сопоставима с полимером синтезированными с избытком ДФБФ. Однако, использование в качестве блокиратора макромолекулярной цепи 4-ФБФ при синтезе ПЭЭК неоправданно, как с технологической, так и с экономической стороны ввиду высокой стоимости.

Таким образом, в качестве блокиратора концевых гидроксильных групп при синтезе ПЭЭК целесообразнее использовать избыток дигалогенсодержащего мономера – ДФБФ, который обеспечивает необходимую полноту блокирования.

### 3.1.2 Исследование влияния молекулярной массы на термические и физико-механические свойства полиэфирэфиркетонов

Результаты анализа методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) (таблица 6, рисунок 21) демонстрируют, что с увеличением концентрации избытка ДФБФ и, как следствие, со снижением молекулярной

массы полимеров закономерно снижается температура стеклования. Вместе с тем наблюдается увеличение температуры плавления и кристаллизации ПЭЭК, что связано с большей подвижностью коротких цепей макромолекул, что облегчает их переориентацию при кристаллизации с образованием более совершенных кристаллических структур, обеспечивающих повышение температуры плавления. При этом заметно повышается и степень кристалличности синтезированных полимеров.

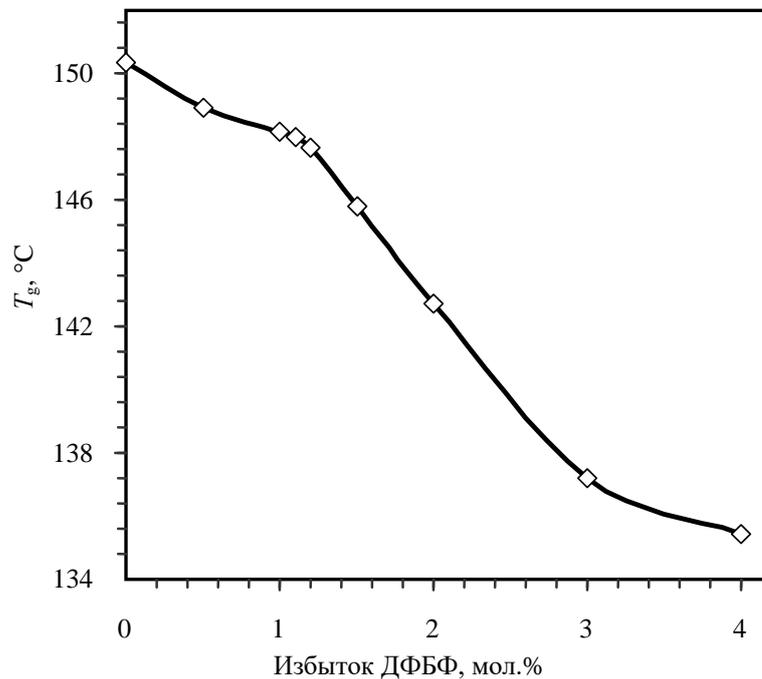


Рисунок 21 – Влияние избытка ДФБФ на температуру стеклования ПЭЭК

Таблица 6 – Термические свойства ПЭЭК

Образец	Избыток ДФБФ, %	$T_g$ , °C	$T_{кр}$ , °C	$T_{пл}$ , °C	$\chi_{кр}$ , %
ПЭЭК (Vitrex)	-	145	297	340	24,40
ПЭЭК-1	0	150	285	334	19,79
ПЭЭК-2	0,5	148	290	335	27,31
ПЭЭК-3	1,0	148	294	338	30,65
ПЭЭК-4	1,1	147	297	339	31,49

Образец	Избыток ДФБФ, %	$T_c$ , °C	$T_{кр}$ , °C	$T_{пл}$ , °C	$\chi_{кр}$ , %
ПЭЭК-5	1,2	147	301	341	32,43
ПЭЭК-6	1,5	145	309	342	36,45
ПЭЭК-7	2,0	142	315	344	42,75
ПЭЭК-8	3,0	137	321	347	53,40
ПЭЭК-9	4,0	135	326	348	57,00

Стоит отметить, что с уменьшением значения приведенной вязкости синтезированных ПЭЭК температура плавления и кристаллизации увеличиваются не пропорционально относительно друг друга (рисунок 22).

Так, если температура плавления образца ПЭЭК-9 увеличилась на 14 °C по сравнению с образцом ПЭЭК-1, то разница в значениях их температуры кристаллизации составила 40 °C. Сравнение полученных образцов с зарубежным аналогом ПЭЭК (Vitrex) марки 450P показывает, что синтезированный ПЭЭК-4 имеет более высокую степень кристалличности при аналогичных термических свойствах. Таким образом, наблюдается снижение температурного интервала между плавлением и кристаллизацией (рисунок 23) с понижением ММ ПЭЭК.

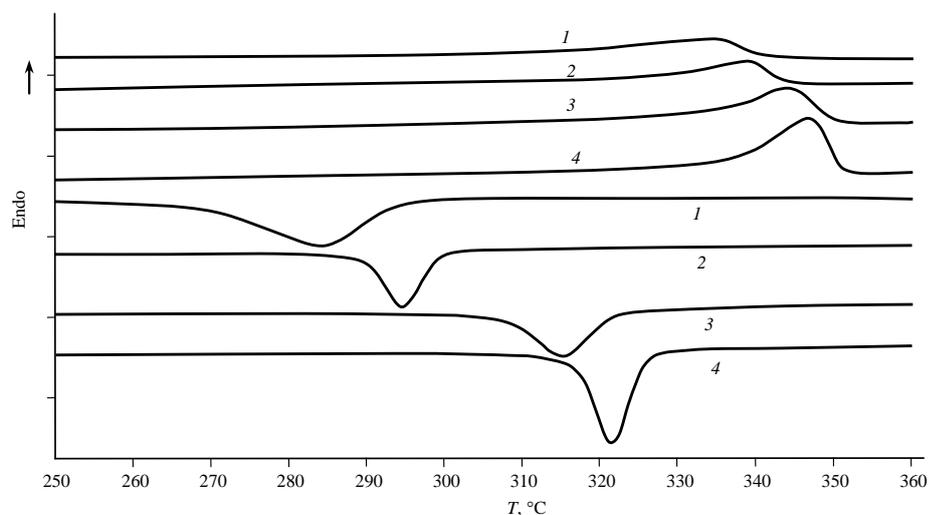


Рисунок 22 – Кривые ДСК: 1 – ПЭЭК-1; 2 – ПЭЭК-3; 3 – ПЭЭК-7;  
4 – ПЭЭК-8

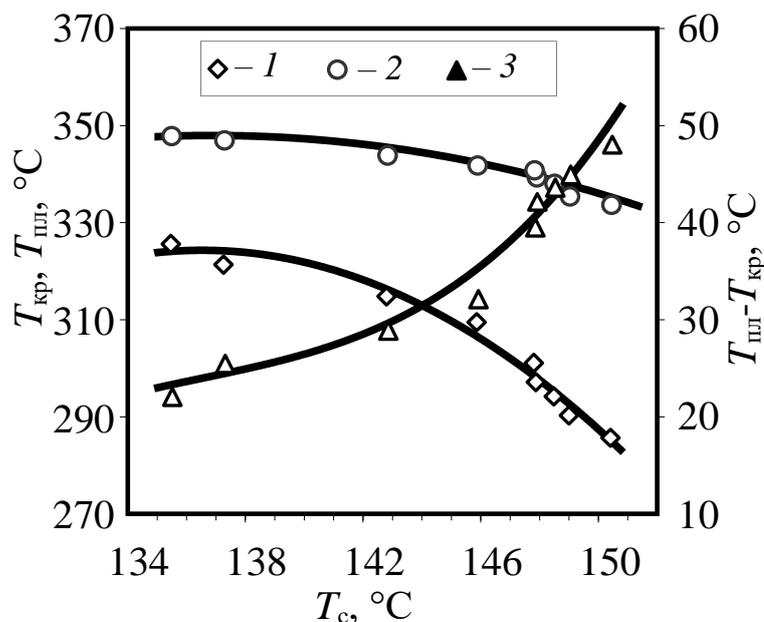


Рисунок 23 – Зависимость температуры кристаллизации  $T_{кр}$  (1), плавления  $T_{пл}$  (2) и разности между ними  $T_{пл} - T_{кр}$  (3) от  $T_c$  – температуры стеклования ПЭЭК

Исследование термических свойств, синтезированных ПЭЭК, методом ТГА показало их высокую термостойкость, которая обеспечивается устойчивостью фениленовых циклов. Температура начала разложения для всех синтезированных образцов, независимо от их молекулярной массы лежит выше 500 °C (таблица 7). При этом, отсутствие потери массы образцов до температур деструкции полимерной цепи (500 °C), говорит об отсутствии примесей и соответственно о достаточно высокой чистоте синтезируемых порошков ПЭЭК.

Таблица 7 – Результаты термогравиметрического анализа ПЭЭК

Образец	$T_{2\%}$ , °C	$T_{5\%}$ , °C	$T_{10\%}$ , °C
ПЭЭК (Vicatex)	510	522	534
ПЭЭК-1	516	530	541
ПЭЭК-2	518	530	542

Образец	$T_{2\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{5\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{10\%}, ^\circ\text{C}$
ПЭЭК-3	513	540	552
ПЭЭК-4	514	542	554
ПЭЭК-5	517	541	551
ПЭЭК-6	519	537	548
ПЭЭК-7	516	535	546
ПЭЭК-8	517	542	551
ПЭЭК-9	509	538	551

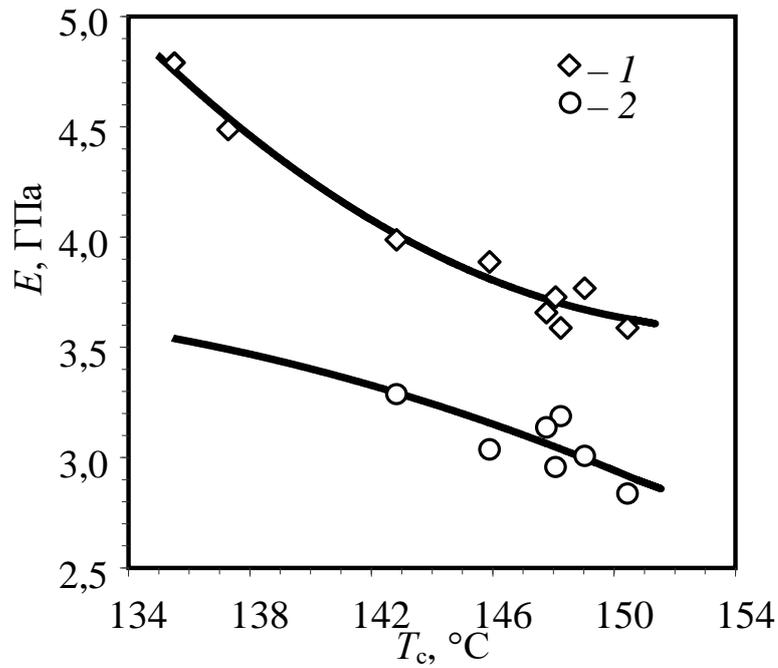
Результаты исследования физико-механических свойств, синтезированных ПЭЭК, изготовленных методом литья под давлением, приведены в таблице 8.

Таблица 8 – Физико-механические свойства ПЭЭК

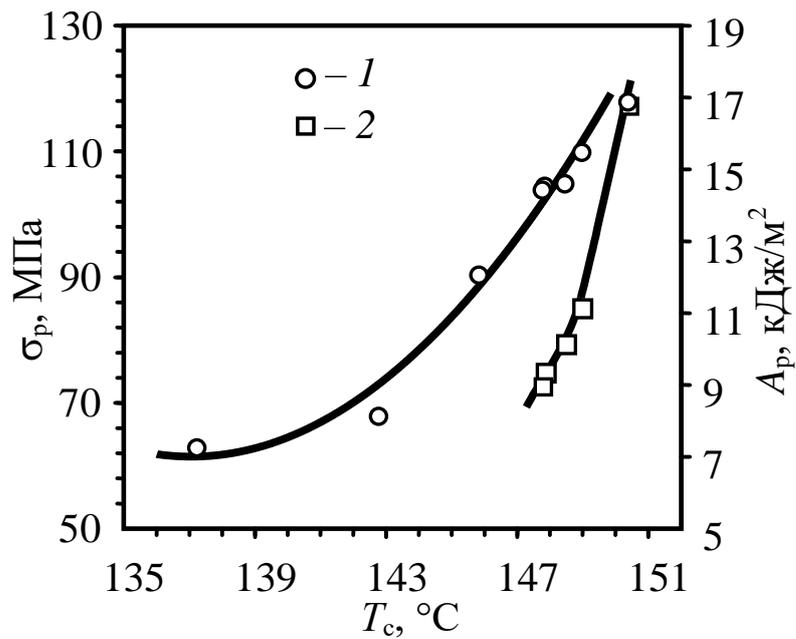
Образец	$A_p, \text{кДж/м}^2$	$E_{\text{изг}}, \text{МПа}$	$E_{\text{раст}}, \text{МПа}$	$\sigma_p, \text{МПа}$	$\sigma_T, \text{МПа}$	$\varepsilon_p, \%$
ПЭЭК-1	н/р	3600	2850	118,0	105,0	30,0
ПЭЭК-2	н/р	3780	3020	110,0	95,0	82,0
ПЭЭК-3	н/р	3600	3200	105,0	99,3	67,0
ПЭЭК-4	н/р	3740	2970	104,6	96,2	86,0
ПЭЭК-5	н/р	3670	3150	104,0	96,5	85,5
ПЭЭК-6	32,4	3900	3050	90,5	-	5,0
ПЭЭК-7	9,3	4000	3300	68,0	-	3,0
ПЭЭК-8	10,7	4500	3500	63,0	-	2,5
ПЭЭК-9	5,0	4800	-	-	-	-

\*н/р- образцы ПЭЭК не разрушаются

Как видно из таблицы 8, с увеличением ММ закономерно снижается жесткость полимера и увеличивается ударная вязкость.



а



б

Рисунок 24 – Зависимость модуля упругости при изгибе  $E_{изг}$  (1) и растяжении  $E_{раст}$  (2) образцов ПЭЭК от температуры стеклования  $T_c$  (а); зависимость ударной вязкости  $A_p$  (1) и предела прочности  $\sigma_p$  (2) при растяжении от температуры стеклования (б)

Как видно из рисунка 24, прочность ПЭЭК с увеличением ММ закономерно растет, так как известно, что с увеличением длины цепей повышается

суммарная энергия межмолекулярных связей, что приводит к увеличению предела прочности. Особенно это характерно для полимеров, содержащих полярные группы и, следовательно, имеющих более интенсивные межмолекулярные взаимодействия.

Прочность ПЭЭК с увеличением ММ закономерно растет, что связано с увеличением длины цепей и повышением суммарной энергии межмолекулярных связей, что приводит к увеличению предела прочности.

Таким образом, выявлено, что наиболее оптимальным комплексом физико-механических свойств обладают образцы ПЭЭК-4 и ПЭЭК-5. Они характеризуются высокой жесткостью, прочностью и пластичностью, при этом являются высокотехнологичными для переработки.

### **3.1.3 Исследование влияния условий синтеза на размер частиц порошка ПЭЭК**

Для 3D-печати методом SLS полимерный материал используется в виде тонкодисперсного порошка, от характеристик которого зависит качество печати и целевого 3D-изделия.

В процессе исследования влияния условий синтеза на размер образующихся частиц порошка ПЭЭК обнаружено, что образцы с низкой ММ (ПЭЭК-7, ПЭЭК-8, ПЭЭК-9) имеют достаточно маленький размер частиц порошка (10-15 мкм), при этом с повышением ММ наблюдается рост размера частиц. Выявлено, что оптимальный размер частиц (40-70 мкм), необходимый для качественной 3D-печати достигается в процессе синтеза ПЭЭК с 1-1,1%-м избытком ДФБФ (рисунок 25, 26).

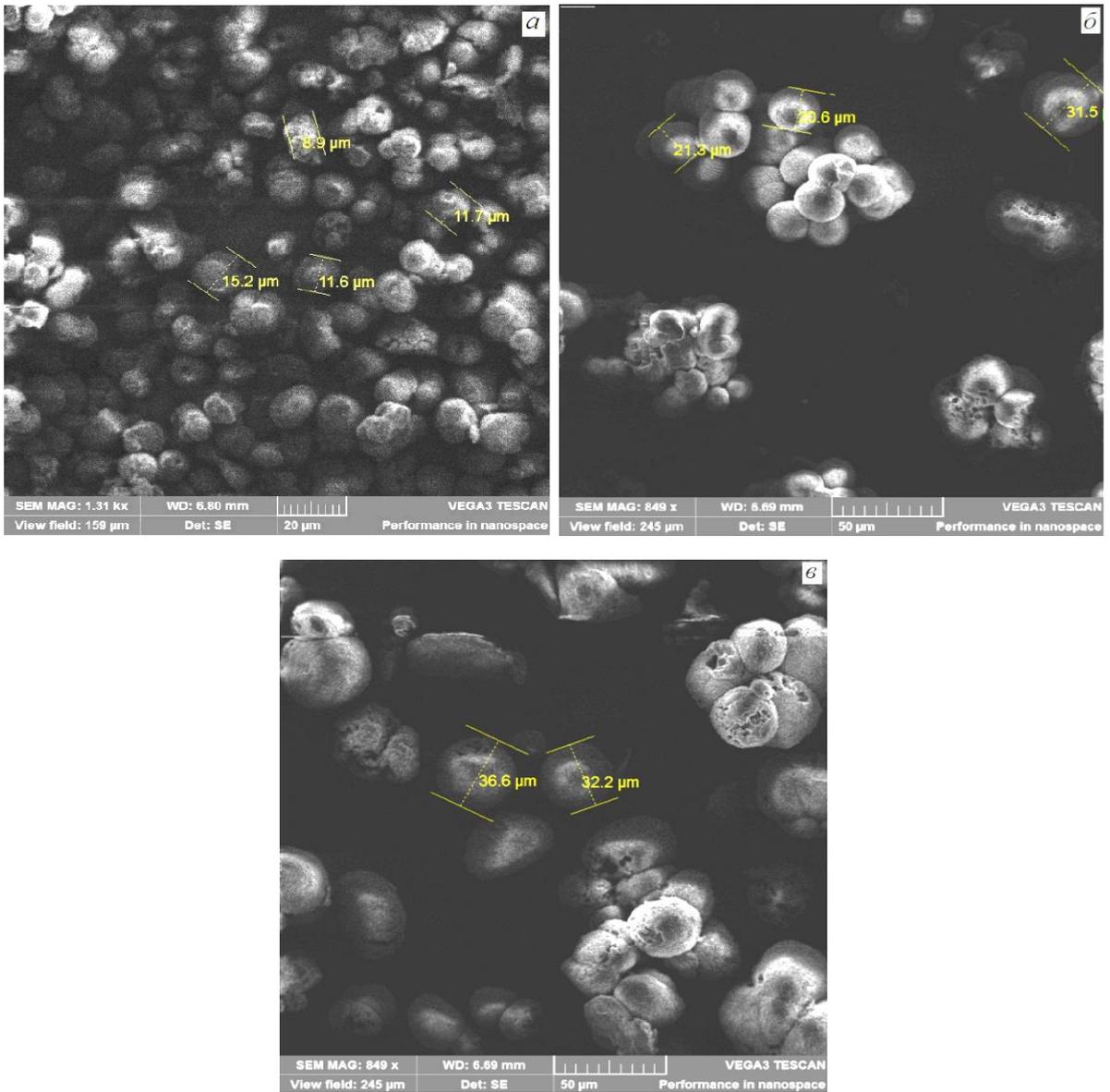


Рисунок 25 – Фотографии СЭМ: а) ПЭЭК-7; б) ПЭЭК-6; в) ПЭЭК-4

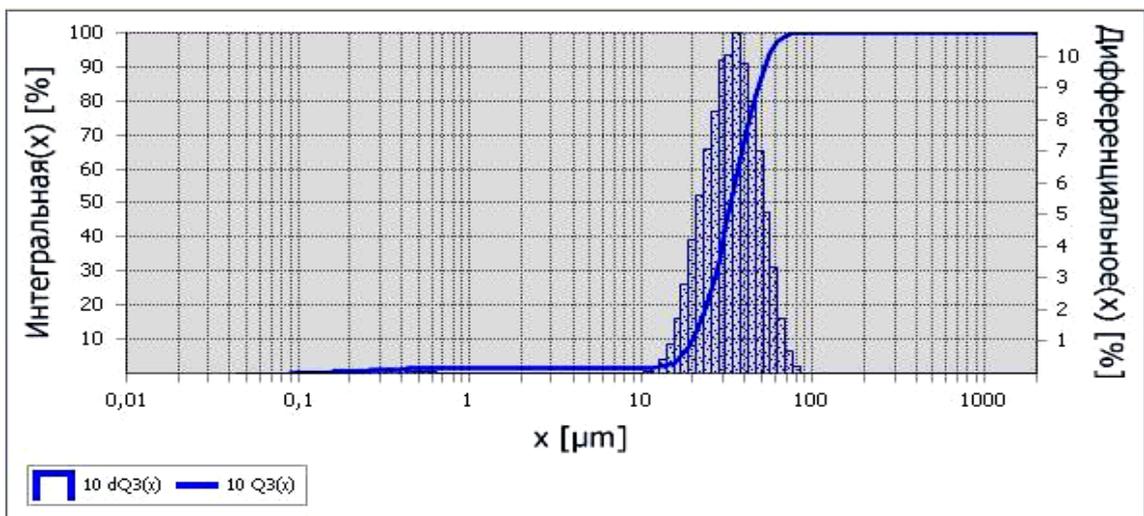


Рисунок 26 – Кривая распределения частиц по размерам ПЭЭК-4

Стоит также отметить, что полученные частицы порошка ПЭЭК имеют необходимую сферичность, сыпучесть (30 с), насыпную плотность (0,3-0,4 г/см<sup>3</sup>) и соответствуют требованиям, предъявляемым к порошкам для равномерного сплавления слоев в процессе SLS.

### **3.1.4 Исследование термической и термоокислительной деструкции синтезированных ПЭЭК методом газовой хроматографии**

При переработке методом 3D-печати суперконструкционные полимеры подвергаются воздействию высоких температур (выше 380 °С), поэтому для более детального и подробного суждения о характере процессов, протекающих при температурах 3D-печати ПЭЭК-4, методом газовой хроматографии была изучена его термическая и термоокислительная стабильность.

Подробный анализ литературных данных [241-243] показал, что основные продукты термической деструкции ПЭЭК были изучены лишь с помощью хромато-масс-спектрологии. Данным методом был обнаружен суммарный выход CO и CO<sub>2</sub>, и были идентифицированы основные продукты пиролиза: гидрохинон, фенол, бензол и фрагменты с относительно высокой молекулярной массой. Однако по имеющимся в настоящее время литературным данным о механизме термораспада ПЭЭК судить невозможно.

Для более подробного и детального суждения о характере процессов, протекающих во время термодеструкции ПЭЭК-4, были изучены закономерности образования газообразных продуктов деструкции методом газовой хроматографии. Исследования проводили в температурном диапазоне от 325 до 500 °С в изотермических режимах при времени пиролиза от 0 до 100 минут. На каждую температуру бралась новая навеска полимера в количестве 30 мг.

Оказалось, что газообразные продукты деструкции вплоть до темпера-

туры 425 °С, практически не образуются, кроме следовых количеств  $H_2$ ,  $CO$  и  $CO_2$ , которые появляются при температуре 400 °С и времени пиролиза более двух часов.

На рисунке 27 приведены кинетические кривые выделения водорода при температурах выше 400 °С.

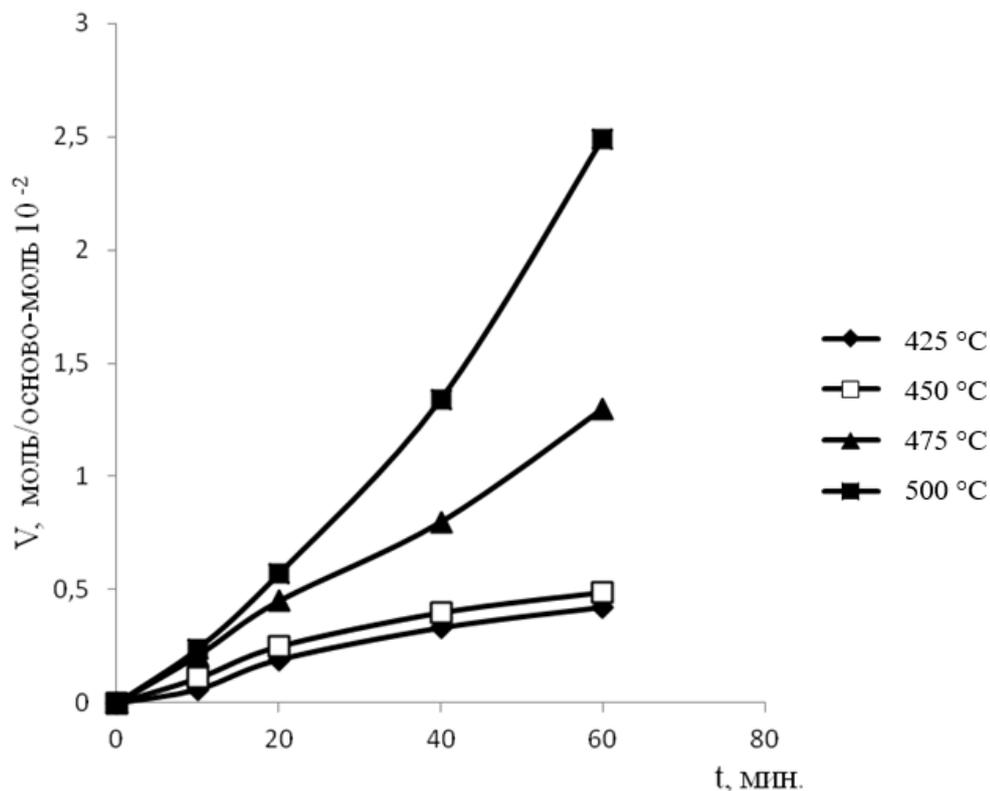
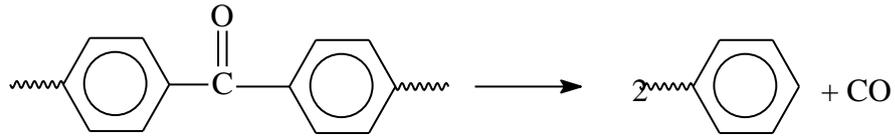


Рисунок 27 – Кинетические кривые выделения водорода при термической деградации образца ПЭЭК-4

Как видно из графиков, выход водорода при температурах 425, 450 °С незначителен и связан, очевидно, либо с процессами структурирования, либо с незначительными дефектами синтезированных полимеров. При повышении температуры до 500 °С выход водорода увеличивается практически в 5 раз. Очевидно, что в этом случае речь идет не только о разрушении основных связей в полимерной цепи, но и о разрушении бензольного кольца.

Исходя из структуры исследованного ПЭЭК, можно было предположить, что разрушению, в первую очередь, подвержены кетонные группы с

образованием CO.



Однако кроме CO в продуктах разложения присутствуют примерно такие же количества CO<sub>2</sub> (рисунок 28).

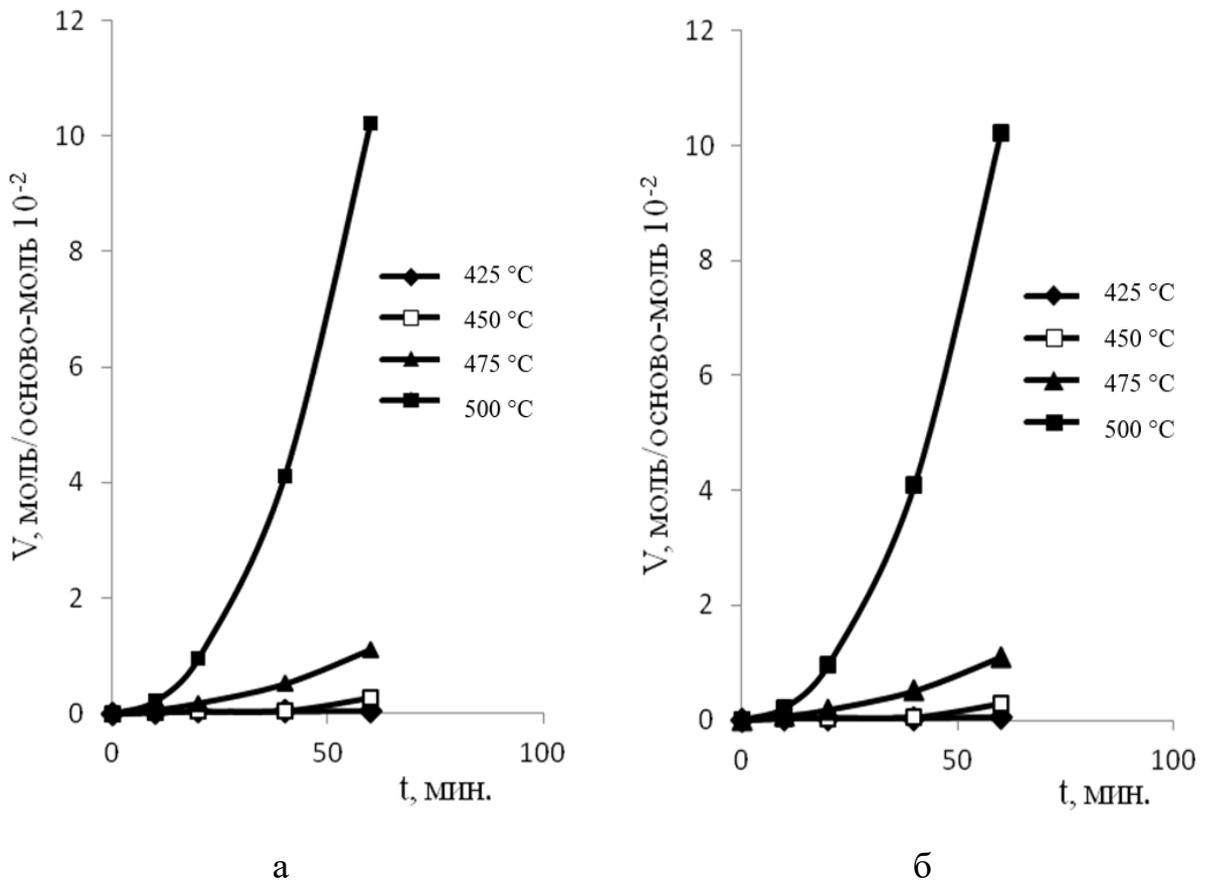


Рисунок 28 – Кинетические кривые выделения: CO (а); CO<sub>2</sub> (б) при термической деструкции ПЭЭК-4

Образование CO<sub>2</sub> свидетельствует о том, что, начиная с температуры 475 °C в полимере происходит разрушение простой эфирной связи с высвобождением кислорода, который и окисляет CO до CO<sub>2</sub>. Подтверждением последнего служат сравнительные исследования образования этих газов для

## ПЭЭК-4.

Дальнейшее повышение температуры пиролиза сопровождается образованием  $\text{CH}_4$  (рисунок 29), следы которого заметны уже при температурах 475 и 500 °С. При таких условиях, происходит разрушение бензольных колец, сопровождающееся процессами коксообразования.

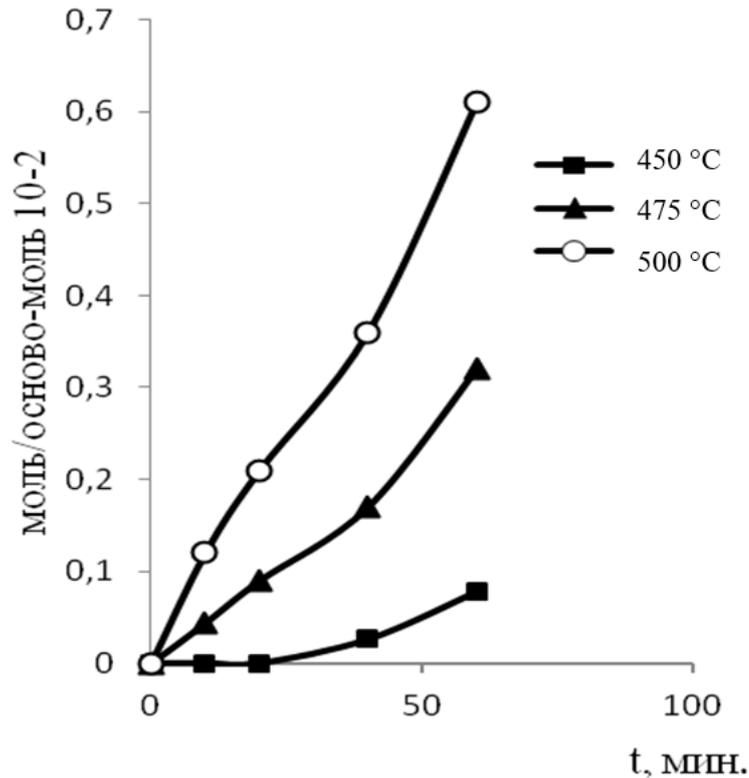


Рисунок 29 – Кинетические кривые образования  $\text{CH}_4$  при термической деструкции ПЭЭК-4

Далее изучена кинетика поглощения кислорода с одновременным анализом газообразных продуктов термоокислительной деструкции. Предварительными опытами было установлено, что заметное поглощение кислорода наблюдается уже при 300 °С, хотя по данным термогравиметрического анализа ПЭЭК-4 начинает терять в весе на воздухе при температуре 500 °С (таблица 7).

На рисунке 30 представлены кинетические кривые поглощения кисло-

рода в зависимости от времени и температуры термостатирования.

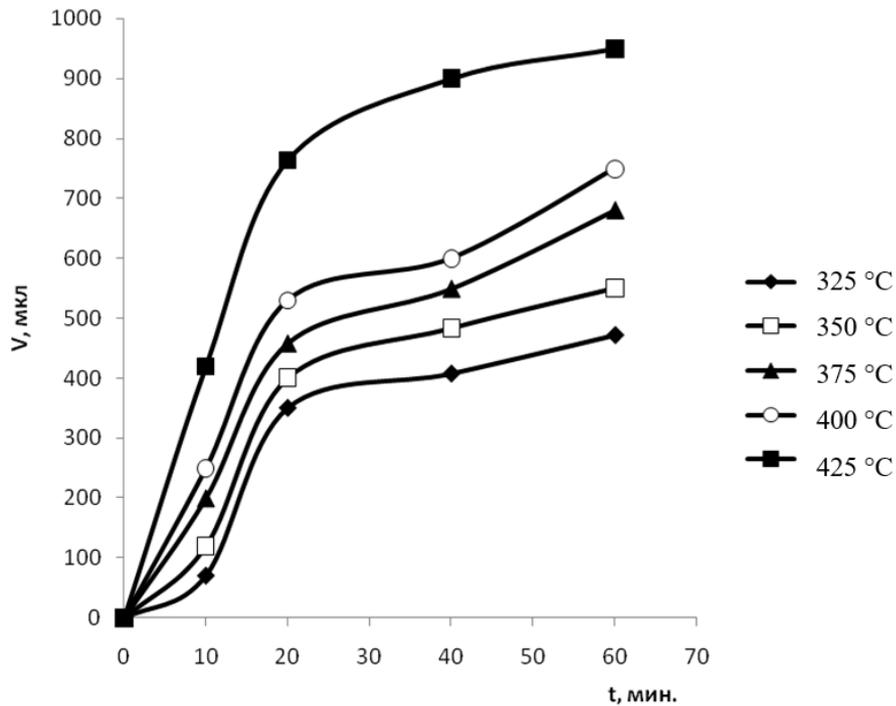


Рисунок 30 – Кинетические кривые поглощения кислорода при термоокислительной деструкции ПЭЭК-4

Как следует из приведенных кривых, характер поглощения кислорода вплоть до 375 °C не меняется и имеет S-образную форму. Такое поведение, очевидно, связано со способностью ПЭЭК сшиваться при этих температурах, что затрудняет окислительный процесс. При более высокой температуре (400-425 °C) вклад термической деструкции значительно преобладает над процессами сшивания, что неизбежно сказывается на скорости поглощения кислорода.

В процессе термоокислительной деструкции полимеров имеет место выделение газообразных продуктов, которые в основном состоят из оксида и диоксида углерода. Кроме них, имеются незначительные количества водорода (рисунок 31) и следовые количества метана.

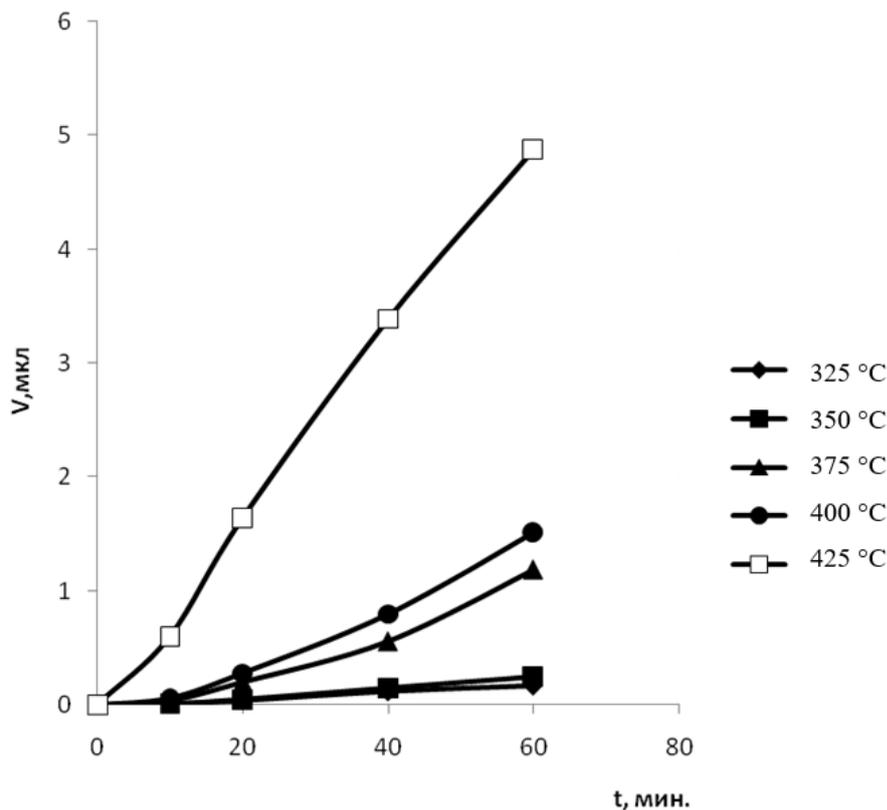


Рисунок 31 – Кинетические кривые выделения водорода при термоокислительной деструкции ПЭЭК-4

Количество водорода, образующегося при температурах 325-375 °C приблизительно соответствуют его количеству при термической деструкции. Однако, при температурах 400-425 °C водорода выделяется в разы больше чем при термопиролизе. Дополнительным источником образования водорода при этих условиях, по нашему мнению, являются процессы окисления ароматических ядер, сопровождающиеся отрывом атома водорода.

Далее процесс протекает с образованием перекисных радикалов, изомеризация и распад которых сопровождается выделением различных продуктов окисления.

На рисунке 32 представлены кинетические кривые выделения CO и CO<sub>2</sub> при термоокислительной деструкции.

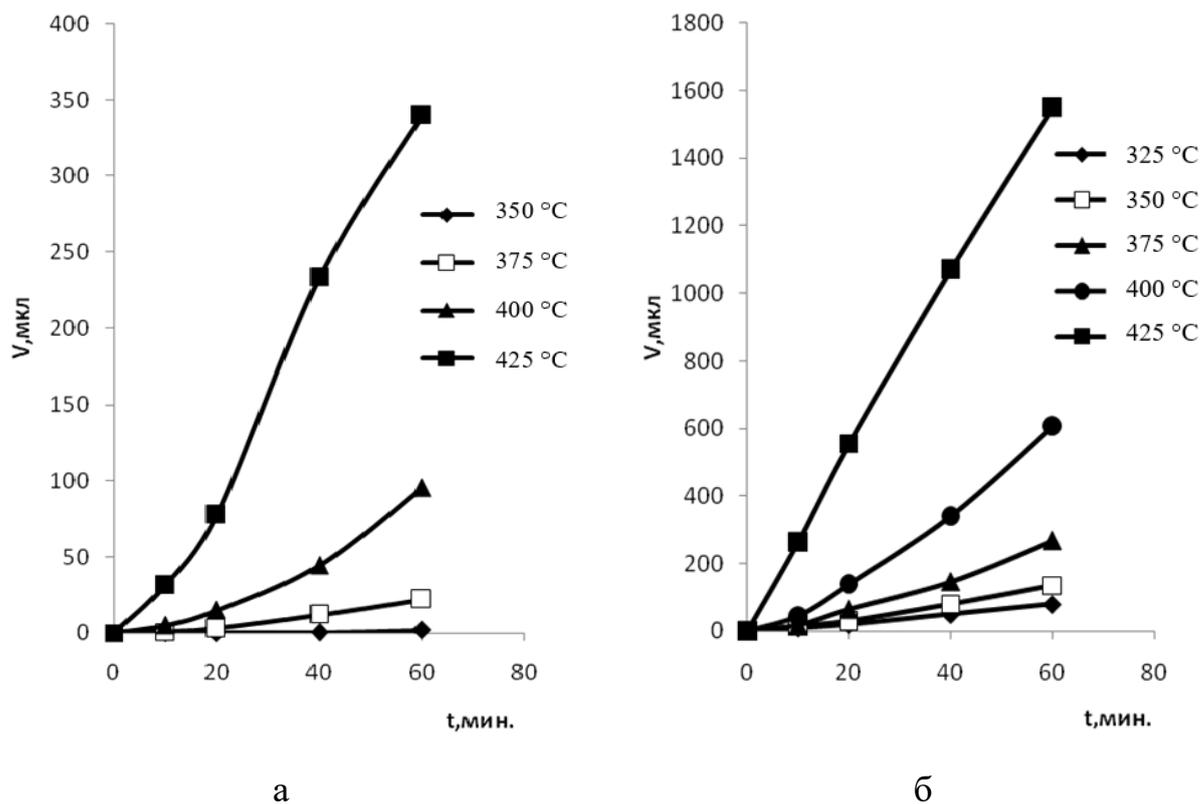


Рисунок 32 – Кинетические кривые: а – выделения CO, б – выделения CO<sub>2</sub> при термоокислительной деструкции ПЭЭК-4

Как видно из графиков, при всех температурах термоокисления CO<sub>2</sub> образуется значительно больше, чем CO. Причем, выход последнего заметен, начиная с 375 °С. Исходя из структуры полимера и навески испытываемых образцов с помощью не сложных расчетов, было установлено, что максимальный суммарный выход CO и CO<sub>2</sub> не может превышать 2400 мкл при полном разрушении кетонной группы. Следовательно, при исследованных температурах не происходит окисления атомов углерода, входящих в состав бензольного кольца, с помощью кислорода до CO или CO<sub>2</sub>.

Таким образом термоокисление ПЭЭК-4 заметно уже при 325 °С, которое сопровождается образованием в основном CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>. Выход последнего свидетельствует об окислении фрагментов бензольного кольца.

С целью выявления влияния способа блокирования на процессы структурирования ПЭЭК при температурах его переработки методом газовой хро-

матографии была изучена термическая деструкция образцов ПЭЭК, синтезированных с блокированием 4-ДФБ, ДФБФ и без блокирования. На кинетических кривых образования водорода (рисунок 33) видно, что выход водорода для образцов, синтезированных с блокированием 4-ФБФ и ДФБФ, практически не отличается. Однако для блокированных образцов он существенно ниже, чем для образца ПЭЭК, синтезированного без блокирования при эквивальном соотношении мономеров.

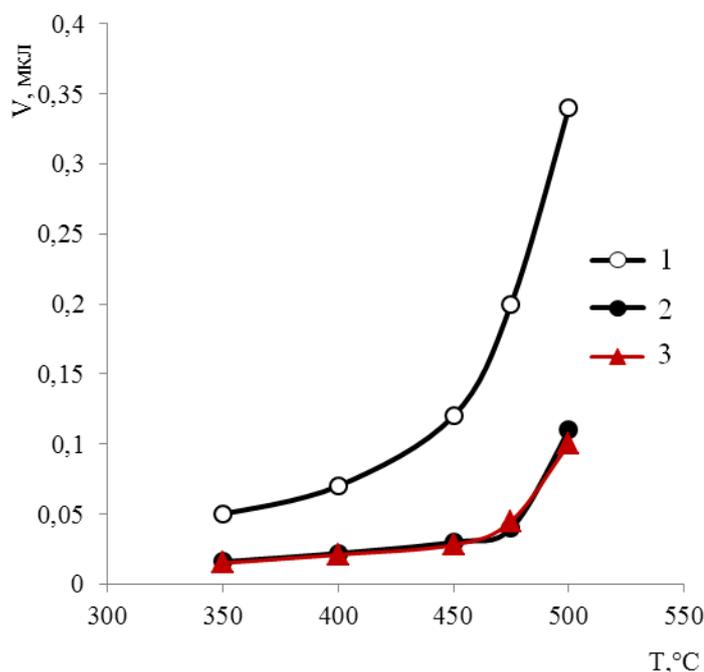


Рисунок 33 – Кинетические кривые выделения водорода при термической деструкции образцов ПЭЭК: без блокировки концевых групп (1), блокировка 4-ФБФ (2), блокировка ДФБФ (3)

Проведенные исследования показали, что оптимизация методики синтеза и правильный выбор соотношения мономеров позволяют исключить дополнительную стадию введения монофункционального реагента и обеспечить, как показали хроматографические исследования, блокирование концевых функциональных групп в полном объеме.

### 3.1.5 Апробация 3D-печати ПЭЭК методом послойного нанесения расплавленной полимерной нити

С целью апробации синтезированных ПЭЭК в 3D-печати методом послойного нанесения расплавленной полимерной нити (FDM) была получена нить соответствующего диаметра (1,75 мм).

В процессе печати ПЭЭК наблюдалась сильная усадка и коробление образцов, что делало печать невозможной. Данный факт связан со значительной деформацией ПЭЭК, которая возникает в результате интенсивной кристаллизации при остывании расплава. Температура кристаллизации ПЭЭК из расплава очень высока и обеспечение необходимых температурных условий в камере 3D-принтера весьма затруднительно. Проблемы, возникшие во время 3D-печати, решали путем предварительной укладки рыхлой подложки из ПЭЭК для обеспечения высокой адгезии образца к рабочему столу принтера, с последующей печатью стандартных образцов для испытаний.

Как видно из таблицы 5, по упруго-прочностным свойствам напечатанные образцы из ПЭЭК не уступают литьевым. Однако напечатанные образцы характеризуются хрупким характером разрушения при растяжении и низким относительным удлинением.

Таблица 9 – Физико-механические свойства образцов ПЭЭК-4, полученных 3D-печатью методом FDM и литья под давлением

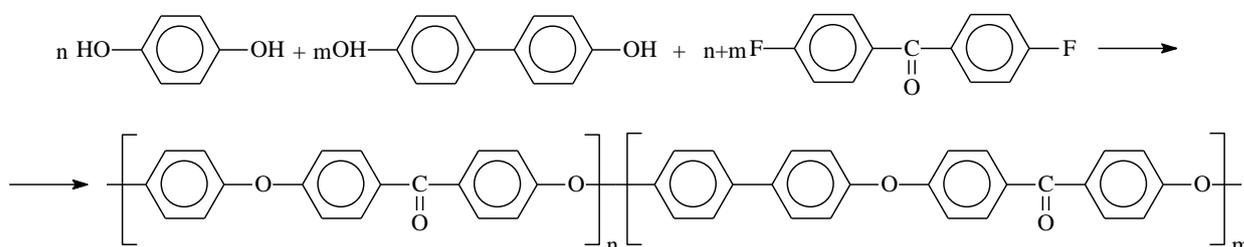
Состав	$E_{изг}$ , МПа	$E_{раст}$ , МПа	$\sigma_p$ , МПа	$\sigma_t$ , МПа	$\epsilon$ , %
ПЭЭК-4 литье	3740	2970	104,6	96,2	86,0
ПЭЭК-4 печать	3900	3100	43	-	1,6

Таким образом установлена возможность использования синтезированных ПЭЭК в печати методом FDM, однако данный процесс сопряжен со значительными затратами материала и ограниченностью геометрии печатаемых

изделий, что связано с высокой скоростью кристаллизации ПЭЭК.

### 3.2 Синтез сополиэфиркетонов на основе 1,4-дигидроксibenзола и 4,4'-дигидроксидифенила

С целью снижения степени кристалличности с сохранением термических и физико-механических свойств с учетом закономерностей, выявленных при изучении синтеза гомополимера, были синтезированы сополиэфиркетоны (СПЭК) с фрагментами 4,4'-дигидроксидифенила (ДГДФ).



Синтез СПЭК проводили в условиях аналогичных синтезу гомополимеров. В качестве нуклеофильного реагента использовали смеси бисфенолов: ГХ и ДГДФ в различных соотношениях (таблица 10).

Таблица 10– Условия синтеза и приведенная вязкость СПЭК

Сополимер	Условия синтеза		$\eta_{\text{прив}}^*$ , дл/г
	$\tau$ , ч	T, °C	
СПЭК-25 (ГХ:ДГДФ =75:25)	5	320	0,51
СПЭК-50 (ГХ:ДГДФ =50:50)			0,54
СПЭК-75 (ГХ:ДГДФ =25:75)			0,48

В результате проведенных исследований синтеза СПЭК установлена оптимальная концентрация избытка (1,2 %) ДФБФ, что приводит к образованию сополимеров с приведенной вязкостью 0,48-0,51 дл/г.

Структура синтезированных сополимеров подтверждена методом ИК-спектроскопии (рисунок 34). На спектрах наблюдаются все полосы поглощения характерные для данного класса полимеров. Резкий пик в области частот  $1646\text{ см}^{-1}$  связан с колебаниями  $\text{C}=\text{O}$  группы, пики в области  $1300\text{-}1100\text{ см}^{-1}$  относятся к колебаниям  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ . Небольшие полосы с пиками в области  $3040\text{-}3062\text{ см}^{-1}$  соответствуют колебаниям  $\text{C}-\text{H}$ - связей. Интенсивные пики в области  $1592$  и  $1489\text{ см}^{-1}$  относятся к колебаниям  $\text{C}=\text{C}$  ароматического кольца. При этом с увеличением доли ДГДФ происходит увеличение интенсивности пиков в области  $1268$ ,  $1220$  и  $1234\text{ см}^{-1}$ , что связано с валентными колебаниями  $-\text{C}-\text{H}$  связей ароматического кольца.

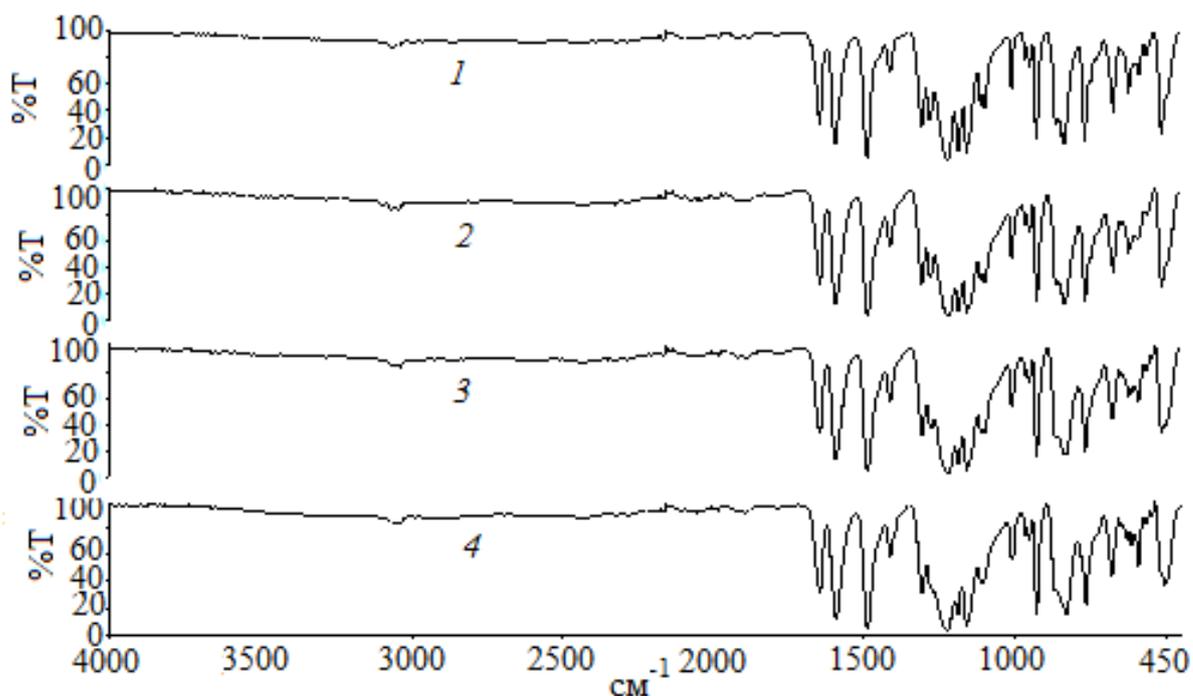


Рисунок 34 – ИК-спектры синтезированных сополиэфиркетонов:

1- ПЭЭК; 2- СПЭК-25; 3- СПЭК-50; 4- СПЭК-75

Методом ДСК установлено, что синтезированные сополимеры являются более аморфными в сравнении с гомополимером, при этом их степень кристалличности закономерно уменьшается, а температура стеклования повышается с увеличением концентрации ДГДФ (таблица 11).

Таблица 11 – Термические свойства сополиэфиркетонов

Образец	$T_{пл}$ , °C	$\Delta H_{пл}$ , Дж/г	$T_{кр}$ , °C	$\chi_{кр}$ , %	$T_c$ , °C	$T_{2\%}$ , °C	$T_{5\%}$ , °C	$T_{10\%}$ , °C
ПЭЭК	342	60,14	312	46,2	138	516	534	546
СПЭК-25	325	50,84	254	39,1	151	525	541	549
СПЭК-50	324	41,36	248	31,8	155	504	528	555
СПЭК-75	325	38,60	245	29,7	161	517	543	560

\*Степень кристалличности ПЭЭК и СПЭК вычислялась по формуле  $\chi_{кр} = \Delta H_{пл} * 100 / \Delta H_{пл0}$ , где  $\Delta H_{пл}$  – энтальпия плавления,  $\Delta H_{пл0}$  – энтальпия плавления ПЭЭК в абсолютно кристаллическом состоянии (130 Дж/г).

Термостойкость синтезированных сополимеров, как видно из таблицы 11, практически не меняется, при этом для всех сополимеров температура начала деструкции, соответствующая потере 2 % массы, находится выше 500 °C.

Представляло интерес проследить влияние степени кристалличности на термические свойства сополиэфиркетонов с содержанием фрагмента 4,4'-дигидроксибензола 25 и 50 % (рисунок 34).

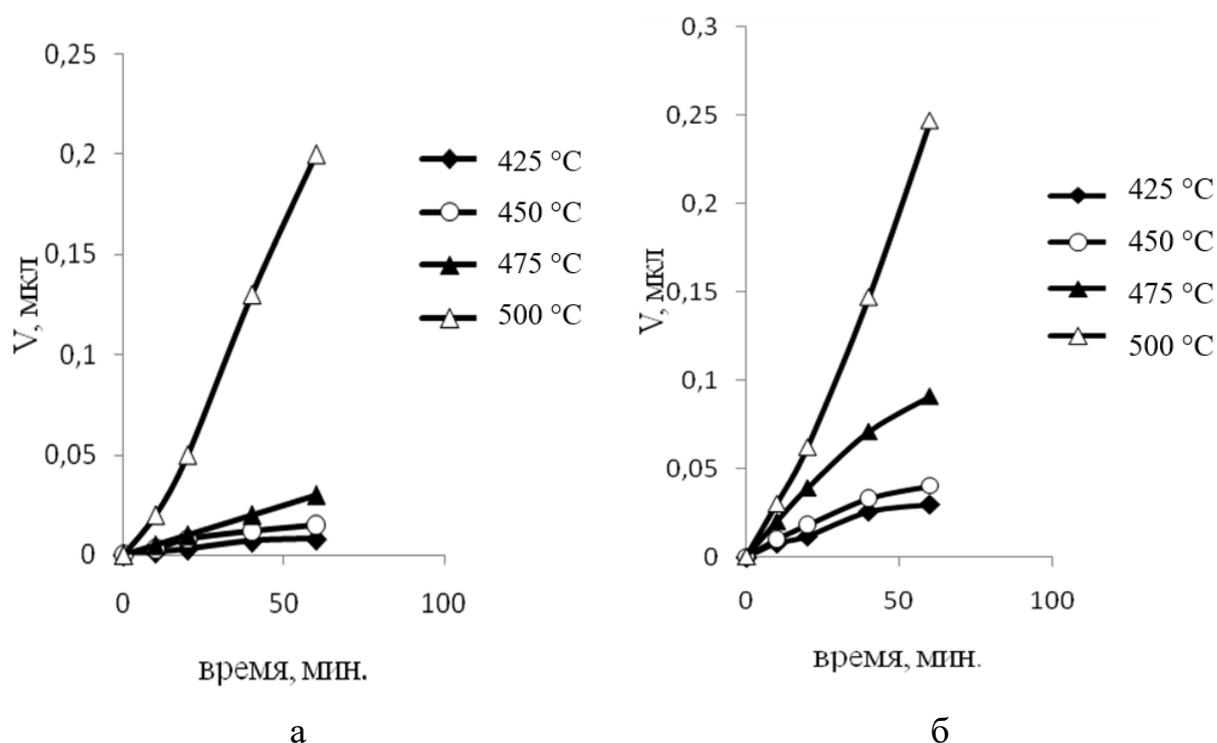


Рисунок 35 – Кинетические кривые образования H<sub>2</sub> при термической деструкции: а) СПЭК-25; б) СПЭК-50

Из рисунка 35 следует, что для более аморфного сополимера (б) водорода образуется заметно больше при всех температурах. При температурах 425-475 °С (до начала интенсивных потерь в весе по данным ТГА) его выход обусловлен процессами ветвления и сшивания.

Кроме водорода в продуктах термической деструкции при этих же условиях был обнаружен диоксид углерода (рисунок 36).

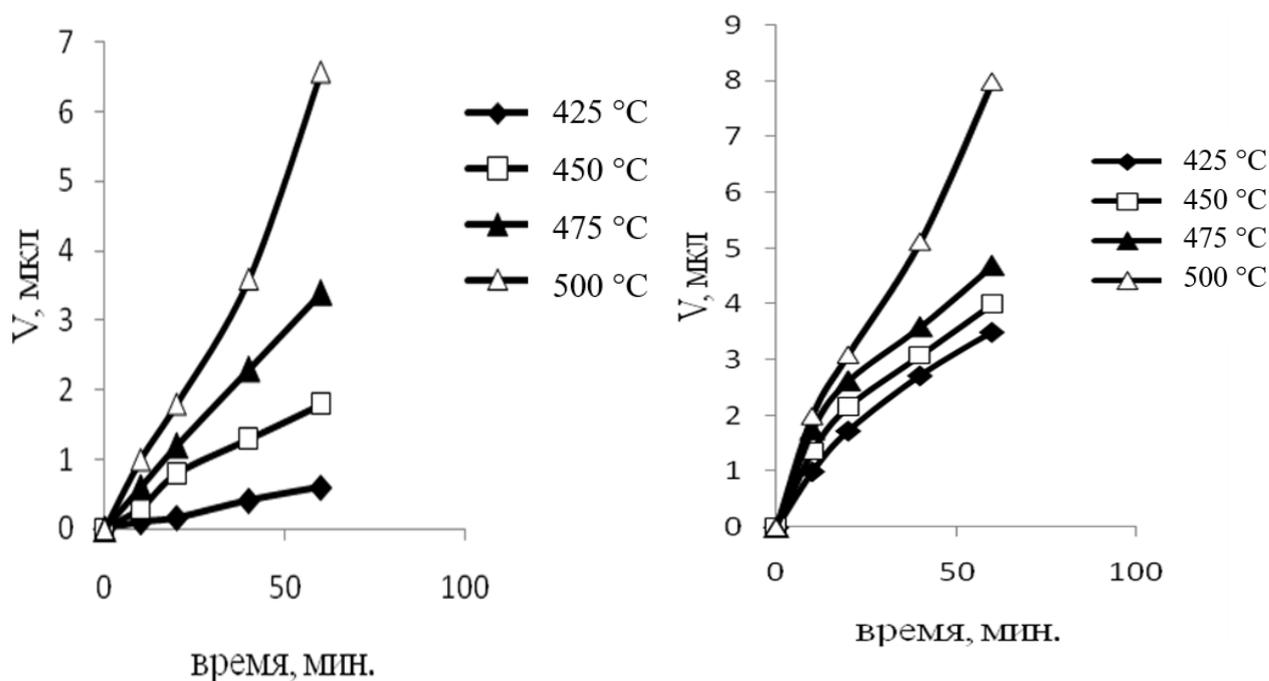


Рисунок 36 – Кинетические кривые образования CO<sub>2</sub> при термической деструкции: а) СПЭК-25; б) СПЭК-50

Разница в количествах образовавшегося диоксида углерода не так заметны (рисунок 35), как в случае с водородом. Таким образом, уменьшение степени кристалличности сополимеров за счет введения 4,4'-дигидроксифенила влияет, в основном, на процессы ветвления и сшивания.

Физико-механические свойства синтезированных сополиэфиркетонов приведены в таблице 12.

Из таблицы 12 видно, что синтезированные сополимеры обладают высокой ударной вязкостью при сохранении модуля упругости на хорошем

уровне. При этом данные материалы обладают оптимальным значением показателя текучести расплава необходимым для качественной печати изделий методом FDM.

Таблица 12 – Физико-механические свойства сополиэфиркетонов

Состав	ПТР, г/10 мин	$A_p$ , кДж/м <sup>2</sup>	$E_{изг}$ , МПа	$E_{раст}$ , МПа	$\sigma_p$ , МПа	$\sigma_t$ , МПа	$\epsilon$ , %
ПЭК	6,5	н/р	3600	2850	118,0	105	73
СПЭК-25	35	н/р	2900	2550	72,0	75,0	67,6
СПЭК-50	75	н/р	3030	2710	74,3	71,7	92,0
СПЭК-75	13	н/р	2930	2500	71,5	75,3	61,2

Примечательно, что значения приведенной вязкости для сополимеров выше, чем для гомополимеров, однако при этом сополимеры легче перерабатываются и их расплавы обладают большей подвижностью.

### 3.2.1 Апробация синтезированных сополиэфиркетонов в 3D-печати методом FDM

Апробация в 3D-печати проведена для образца сополимера СПЭК-50. Испытание напечатанных образцов (таблица 13) из синтезированного сополимера показало, что модули упругости при изгибе и растяжении, а также прочность при разрыве имеют высокие значения и близки к свойствам образцов полученных методом литья под давлением.

Таблица 13 – Физико-механические свойства образцов СПЭК, полученных 3D-печатью методом FDM и литья под давлением

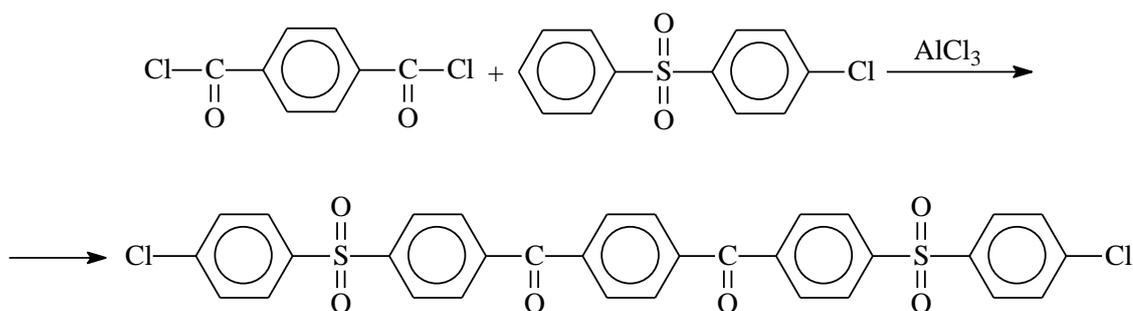
Состав	$E_{изг}$ , МПа	$E_{раст}$ , МПа	$\sigma_p$ , МПа	$\sigma_T$ , МПа	$\varepsilon$ , %
СПЭК-50 литье	3030	2710	74,3	71,7	92,0
СПЭК-50 печать	3120	2500	67,0	-	4,4

Следует отметить, что печать из полимерной нити на основе синтезированного СПЭК-50 проходила без проблем, а изделия в виде брусков и лопаток напечатались без дефектов, ввиду более низкой скорости кристаллизации в сравнении с гомополимером.

Таким образом, показано, что регулирование надмолекулярной структуры ПЭК путем введения 4,4'-дигидроксидифенила позволяет значительно повысить качество 3D-печати методом FDM, а полученные образцы по своим физико-механическим свойствам не уступают не только литьевым аналогам, но и превосходят на 20-40 % такие суперконструкционные полимеры, как полифениленсульфон и полиэфиримид, используемые в настоящее время в 3D-печати.

### **3.3 Синтез нового мономера на основе терефталойлхлорида и 4-хлордифенилсульфона и сополимеров на его основе**

С целью расширения марочного ассортимента суперконструкционных материалов был проведен синтез мономера новой структуры на основе терефталойлхлорида (ТФХ) и 4-хлордифенилсульфона (4-ХДФС) методом электрофильного замещения по реакции Фриделя-Крафтса:



Данный мономер электрофильной природы, содержащий реакционно-способные галогеновые концевые группы, может вступать в реакцию с мономерами, имеющими нуклеофильную природу с образованием различных полимеров.

Строение и состав полученного мономера (М-I) подтверждены ИК-спектроскопией (рисунок 34).

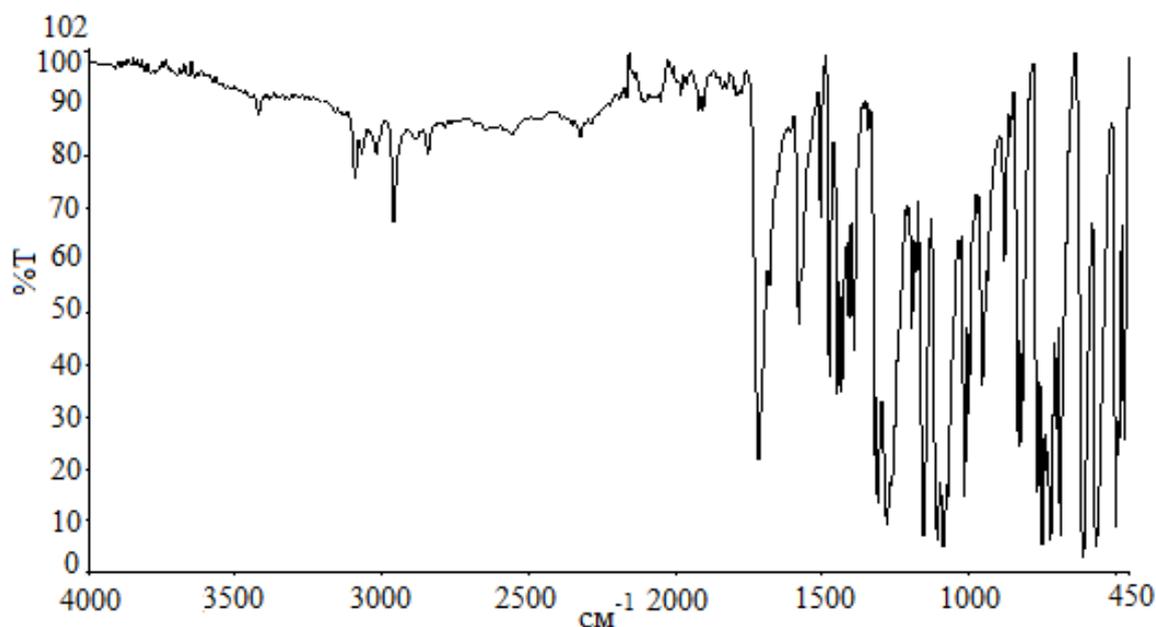


Рисунок 37 – ИК спектры мономера М-I

На ИК-спектрах (рисунок 37) наблюдаются полосы поглощения в области  $3093, 1106 \text{ см}^{-1}$  относящиеся к колебаниям связей  $-\text{C}-\text{H}_{\text{аром}}$ . Интенсивные полосы поглощения в области  $1578$  и  $1474 \text{ см}^{-1}$  связаны со скелетными колебаниями углерод-углеродных связей. Проявляющиеся на спектрах пики в об-

ласти 699, 720, 739  $\text{см}^{-1}$  соответствуют валентным колебаниям  $\text{C-S}$  связей, пики в области 1278, 1319, 1153  $\text{см}^{-1}$  сульфогруппе, а пик в области 1716  $\text{см}^{-1}$  – кето-группе.

Термические свойства синтезированного мономера приведены в таблице 14.

Таблица 14 – Термические свойства мономера (М-I)

Мономер	$T_c, ^\circ\text{C}$	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$T_{2\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{5\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{10\%}, ^\circ\text{C}$
М-I	48	82	130	150	167

Мономер (М-I) хорошо растворяется во многих полярных и неполярных растворителях, что позволяет проводить синтез полимеров на его основе в различных растворителях (таблица 15).

Таблица 15 – Растворимость мономера новой структуры в различных растворителях.

Мономер	Растворители						
	Метанол	Ацетон	Хлороформ	ДХЭ	ДМАА	ДФС*	Вода
М-I	+	+	+	+	+	+	-

\*-растворяется при нагревании.

В силу своей химической природы синтезированный мономер легко вступает в реакцию высокотемпературной поликонденсации с бисфенолами различной структуры в среде апротонных диполярных растворителей.

На основе нового мономера были синтезированы два сополимера СПЭК(I)/М-I (ГХ:М-I:ДФБФ/1:0,25:0,75) и СПЭК(II)/М-I (ГХ:ДГДФ:М-I:ДФБФ/0,25:0,75:0,25:0,75).

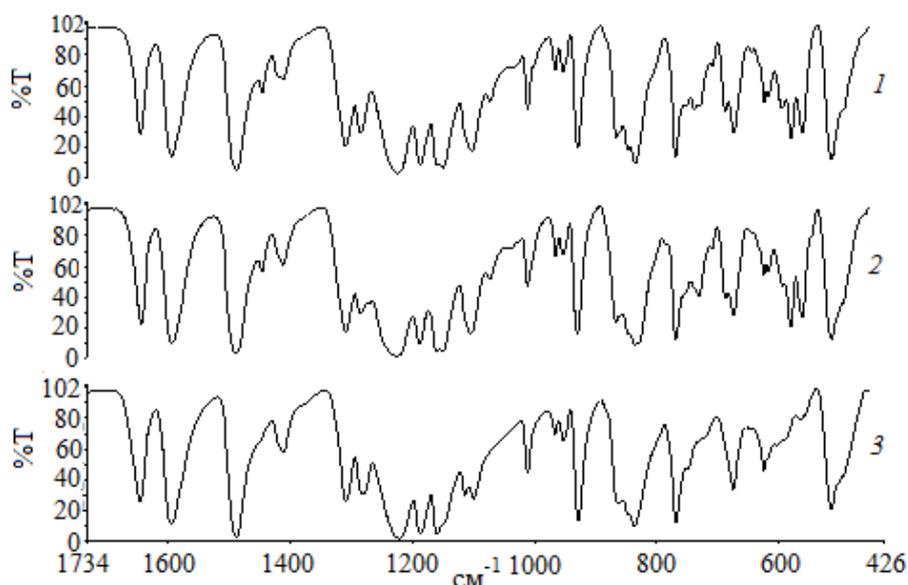


Рисунок 39 – ИК спектры 1- СПЭК(I)/M; 2 - СПЭК(II)/M; 3-ПЭЭК

На рисунке 39 представлены ИК-спектры синтезированных сополиэфиркетонов на основе мономера М-I. Появление небольших пиков в области 699, 740 и 1150  $\text{см}^{-1}$  свидетельствуют о присутствии в структуре синтезированных СПЭК сульфо-группы. Расширение пика в области 1268  $\text{см}^{-1}$  в структуре (2) связано с валентными колебаниями  $-\text{C}-\text{H}_{\text{аром}}$ , что, очевидно, обусловлено введением в структуру ДГДФ.

Таблица 16 – Термические свойства синтезированных сополиэфиркетонов новой структуры.

Образец	$T_c, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кр}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$X_{\text{кр}}, \%$	$T_{2\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{5\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{10\%}, ^\circ\text{C}$
СПЭК(I)/M	211	295	323	40,75	450	477	504
СПЭК(II)/M	109	262	298	34,38	453	479	506

Синтезированные сополимеры являются кристаллическими и достаточно термостойкими, температура начала деструкции лежит выше 450  $^\circ\text{C}$ . Полученные результаты демонстрируют перспективность дальнейших исследований новых сополиэфиркетонов для применения в качестве материалов для 3D-печати.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных в диссертационной работе комплексных исследований по выявлению зависимости физико-химических свойств полиэфирэфиркетонов от молекулярной массы и способа блокирования концевых гидроксильных групп, определены основные закономерности синтеза, позволяющие получать полиэфирэфиркетоны с оптимальными термическими, реологическими и физико-механическими свойствами необходимыми для качественной печати 3D-изделий.

Проведен синтез статистических сополимеров на основе 1,4-дигидроксибензола и 4,4'-дигидроксибифенила и исследовано влияние структуры сополимеров на их физико-механические и термические свойства.

Апробация в 3D-печати методом FDM синтезированных сополимеров и последующее исследование физико-механических свойств напечатанных образцов, показали, что полученные сополимеры перспективны для применения в технологиях 3D-печати. Показано, что повышение содержания 4,4'-дигидроксибифенила в сополимере приводит к снижению его степени кристалличности, что положительно сказывается на качестве 3D-печати изделий, благодаря снижению скорости кристаллизации.

С целью расширения ассортимента суперконструкционных полимеров впервые синтезирован мономер новой структуры на основе терефталойлхлорида и 4-хлордифенилсульфона низкотемпературной поликонденсацией в среде 1,2-дихлорэтана. На основе полученного мономера синтезированы сополиэфиркетоны и изучены его структура и термические свойства.

Совокупность полученных экспериментальных результатов позволяет сделать следующие выводы:

1. В результате изучения взаимосвязи закономерностей синтеза полиэфиркетонов с их реологическими, термическими и физико-механическими

свойствами впервые разработаны отечественные полимерные материалы на основе полиэфиркетонов различного химического строения перспективные для 3D-печати методами послойного нанесения расплавленной полимерной нити и селективного лазерного спекания.

2. Выявлено оптимальное соотношение мономеров при синтезе полиэфирэфиркетона (1-1,1%-ный избыток 4,4'-дифторбензофенона), обеспечивающее сочетание необходимой текучести расплава, размера частиц порошка и широкого температурного интервала между плавлением и кристаллизацией для эффективного применения в аддитивных технологиях с получением 3D-изделий с повышенными показателями физико-механических свойств.

3. Исследованы ранее не изученные сополиэфиркетоны основе 1,4-дигидроксibenзола и 4,4'-дигидроксидифенила и исследовано влияние их структуры на физико-механические и термические свойства. Показано, что повышение содержания 4,4'-дигидроксидифенила в сополимере приводит к снижению степени кристалличности, что повышает технологичность материала для применения в 3D-печати при сохранении высоких деформационно-прочностных свойств.

4. Синтезирован новый мономер на основе терефталойлхлорида и 4-хлордифенилсульфона. На основе полученных мономеров синтезированы сополиэфиркетоны и изучены их структура и термические свойства. Выявлено, что новые сополиэфиркетоны обладают высокой термостойкостью (более 450 °C) и имеют степень кристалличности 34-40 %.

5. С помощью усовершенствованного газохроматографического метода изучены термические превращения полиэфиркетонов при температурах переработки методом 3D-печати и установлены кинетические характеристики процессов термического разложения полиэфиркетонов в зависимости от структуры и условий их получения.

6. Установлено, что термическая деструкция полиэфиркетонов начинается с разрушения кетонных групп и простых эфирных связей. Разрушение бензольных колец происходит при температурах выше 475 °С. Выявлено влияние степени кристалличности сополимеров на основе 4,4'-дигидроксидифенила на их термическую стабильность.

7. Доказана эффективность разработанных полиэфиркетонов и сополимеров на основе 4,4'-дигидроксидифенила в качестве материалов для 3D-печати методом послойного нанесения расплавленной полимерной нити. По физико-механическим свойствам полученные 3D-изделия не уступают литьевым. Разработаны порошки полиэфирэфиркетона с необходимым комплексом свойств (насыпная плотность и сыпучесть) для применения в методе селективного лазерного спекания.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Альдперн, В.Д. Сульфоновые полимеры фирмы SOLVAY. Свойства и применение / В.Д.Альдперн, З.Г.Каграманов // Пластические массы. – 2006. – № 11. – С. 3-6.
2. Хасбулатова, З.С. Ароматические полисульфоны / З.С.Хасбулатова // Пластические массы. – 2008. – № 4. – С. 20-23.
3. Rajasekar S. Synthesis and properties of polyetherimides by nucleophilic displacement reaction /S.Rajasekar, D.Venkatesan // Polymers & Polymer Composites. – 2012. –V. 20. – P. 845-852.
4. Li,L.Synthesis of organosoluble and transparent phenolphthalein-based cardo poly(ether sulfone imide)s via aromatic nucleophilic substitution polymerization / L.Li, J.Liu, G.Chen, L.Xu, N.Mushtaq, L.Rukh Sidra, R.Wang, X.Fang // High Performance Polymers. – 2016. –P. 1-9.
5. Kuznetsov, A.A. High temperature polyimide synthesis in "active" medium: reactivity leveling of the high and the low basic diamines / A.A.Kuznetsov, A.Yu.Tsegelskaya, P.V.Buzin, M.Yu.Yablokova, G.K.Semenova // High Performance Polymers. – 2007. – V. 19. – P. 711–721.
6. Саламов, А.Х. Полифениленсульфид как суперконструкционный полимер / А.Х.Саламов, К.Т.Шахмурзова, Ж.И.Курданова, А.Э.Байказиев, С.Ю.Хаширова, М.А.Ялхороева, З.Х.Султыгова // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2017. – Т. 7. – № 2. –С. 56-59.
7. Мурзаканова, М.М. Полифениленсульфид- высокоэффективный полимер современной промышленности / М.М.Мурзаканова, Т.А.Борукаев, М.М.Лигидова // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2015. – Т. 5. – № 6. – С. 58-62.
8. Zhang, G. Synthesis of highly refractive and transparent poly(arylenesulfidesulfone) basedon 4,6-dichloropyrimidineand 3,6-dichloropyridazine / G.Zhang, H.Ren, D.Li, Sh.Long, J.Yang // Polymer. – 2013. –

V. 54. – P. 601-606.

9. Русанов, А.Л. Полиэфиримиды / А.Л.Русанов, Г.С.Матвелашвили, Г.В.Казакова // Пластические массы. – 1991. – № 11. – С. 3-9.

10. Mullins, M.J. The synthesis and properties of poly(aromatic ketones) / M.J.Mullins, E.P.Woo // Journal of Macromolecular Science. – 1987. – V. 27.– № 2. – P. 313-341.

11. Lakshman, R.V. Polyetherketones / R.V.Lakshman // Journal of Macromolecular Science. – 1995.– V. 35.– №4.– P. 661-712.

12. Hay, A.S. Aromatic polyethers / A.S.Hay // Advances in Polymer Science. – 1967. – V. 4. – № 4. – P. 496-527.

13. Салазкин, С.Н. Кристаллизующиеся кардовые полиарилэфиркетоны / С.Н.Салазкин, К.И.Донецкий, Г.В.Горшков, В.В.Шапошникова // Доклады Академии наук. – 1996. – Т. 348. – № 1. – С. 66-68.

14. Шапошникова, В.В. Закономерности реакции 4,4-дифторбензофенона с калиевым дифенолятом 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропана / В.В.Шапошникова, С.Н.Салазкин, В.А.Сергеев, И.В.Благодатских, Л.В.Дубровина, А.А.Сакупец, С.А. Павлова // Известия Академии наук. Серия химическая. – 1996. – № 10. – С. 2526-2530.

15. Краснов, А.П. Влияние термического и трибологического взаимодействия на молекулярно-массовые характеристики полиарилэфиркетона / А.П.Краснов, Б.С.Лиознов, Г.И.Гуреева, И.В.Благодатских, С.-С.А.Павлова, В.А.Сергеев, С.Н.Салазкин, В.В.Шапошникова // Высокомолекулярные соединения. – 1996. – Т. 38. – № 12. – С. 1956-1960.

16. Шапошникова, В.В. Влияние молекулярной массы на некоторые свойства полиарилэфиркетона, полученного реакцией нуклеофильного замещения / В.В.Шапошникова, А.А.Аскадский, С.Н.Салазкин, В.А.Сергеев, А.В.Саморядов, А.П.Краснов, К.А.Бычко, В.В.Казанцева, Б.С.Лиознов // Высокомолекулярные соединения А. – 1997. – Т. 39. – № 4. – С. 713-179.

17. Салазкин, С.Н. Синтез кристаллизующихся кардовых ароматических по-

ликетонов / С.Н.Салазкин, К.И.Донецкий, Г.В.Горшков, В.В.Шапошникова, Я.В.Генин, М.М.Генина // Высокомолекулярные соединения. – 1997. – Т. 39. – № 9. – С. 1431-1437.

18. Казанцева, В.В. Влияние химического строения полиэфиркетонов на их физические характеристики / В.В.Казанцева, А.А.Аскадский, С.Н.Салазкин, В.В.Шапошникова, Т.И.Киселева, К.И.Донецкий // Высокомолекулярные соединения. – 2001. – Т. 43. – № 1. – С. 125-128.

19. Салазкин, С.Н. Влияние изомерии дифторбензофенона на синтез и свойства полиариленэфиркетонов / С.Н.Салазкин, В.В.Шапошникова, К.И.Донецкий, Г.В.Горшков, И.В.Благодатских, Л.В.Дубровина, А.А.Сакунц, П.В.Петровский, Л.И.Комарова, М.М.Генина, А.С.Ткаченко, А.А.Аскадский, К.А.Бычко, В.В.Казанцева // Известия Академии наук. – 2001. – № 7. – С. 1152-1156.

20. Шарапов, Д.С. Синтез полиариленэфиркетонов в высококипящих амидных растворителях / Д.С.Шарапов, В.В.Шапошникова, С.Н.Салазкин // Высокомолекулярные соединения. – 2004. – Т. 46. – № 4. – С. 639-643.

21. Zolotukhin, M.G. Aromatic polymers obtained by precipitation polycondensation: 4. Synthesis of poly(etherketoneketone)s / M.G.Zolotukhin, D.R.Rueda, F.J.Balta Calleja, M.E.Cagiao, M.Bruix, E.A.Sedova, N.G.Gileva // Polymer. – 1997. – V. 38. – P. 1471-1476.

22. Zolotukhin, M. G. Aromatic homopolymers obtained by precipitation polycondensation: 1. Synthesis of naphthalene-containing polyketones / M.G.Zolotukhin, M.Dosieret, C.Fougnes, D.Villers, N.G.Gileva, A.A.Fatykhov // Journal of Polymer. – 1995. – V. 36. – P. 3575-3583.

23. Rueda, D.R. Polymorphism in poly(aryl ether ketone)s. / D.R.Rueda, M.G.Zolotukhin, I.Andre, M.M.Ripoli, J.Abajo, J.C.Alvarez // Macromolecular Chemistry and Physics. – 1997. – V.198. – № 8. – P. 2089-2093.

24. Пат. США № 422956 / Friedel-Crafts polymerization of monomers in the preparation of polyketones and polysulfones / Klaus J. Dahl. 1980.

25. Smith, K.J. Spherical, particulate poly(etherketoneketone) by a Friedel Crafts dispersion polymerization / K.J.Smith, I.D.Towle, M.G.Moloney // RSC Advances. – 2016. – V. 6. – P. 13809-13819.
26. Пат.США № 3441538 / Boron trifluoride - hydrogen fluoride catalyzed synthesis of poly(aromatic ketone) and poly(aromatic sulfone) polymers / Marks B.M. 1969.
27. Пат. США № 3442857 / Boron trifluoride-hydrogen fluoride catalyzed synthesis of poly(aromatic sulfone) and poly(aromatic ketone) polymers / Thornton R.L. 1969.
28. Пат. США № 3953400 / Polyketones and methods therefore / Dahl K.J. 1976.
29. Colquhoun, H.M. Synthesis of polyetherketones in trifluoromethanesulphonic acid: some structure - reactivity relationships / H.M.Colquhoun // Polymer Preprints. – 1984. – V. 25. – № 2. – P. 17-22.
30. Пат. GB № 2116990 / Production of aromatic polyketones / Colquhoun H.M., Lewis D.F. 1983.
31. Colquhoun, H.M. Synthesis of aromatic polyetherketones in trifluoromethanesulphonic acid / H.M.Colquhoun, D.F.Lewis // Polymer. – 1988. – V. 29. – № 10. – P. 1902-1908.
32. Пат. США № 3065205 / Aromatic polyketones and preparation thereof / Bonner J.W. 1962.
33. Qiu, Z. Crystal structure and variation in unit cell parameters with crystallization temperatures of poly (etherketoneetherketone ketone)s containing meta-phenyl links (PEKEK<sub>m</sub>K) / Z.Qiu, Z.Mo, S.Sheng // Macromolecular Chemistry and Physics. – 2000. – V. 201. – P. 2756-2759.
34. Qiu Z. Isothermal and nonisothermal melt crystallization kinetics of a novel poly(aryletherketoneetherketone ketone) containing a meta-phenyl linkage / Z.Qiu,W.Yang // Journal Applied Polymer Science. – 2006. – V. 102. – P. 4775-4779.
35. Пат. GB № 971227 / Polyaryletherketones / Goodman I., McIntyre J.E., Rus-

sell W. 1964.

36. Пат. США № 4361693 / Preparation of poly(aryleneketones) using thio- and dithiocarbonic acid derivatives / Jansons V. 1982.

37. Пат. GB № 0063874 / Production of aromatic polyketones / Rose J.B. 1982.

38. Пат. США № 4396755 / Production of aromatic polyketones / Rose J.B. 1983.

39. Ueda, M. Synthesis of aromatic poly(ether ketone)s in phosphorus pentoxide/methanesulfonic acid / M.Ueda, M.Oda // Polymer Journal. – 1989. – V. 21. – № 9. – P. 673-679.

40. Shukla, D. Synthesis and Modification of Poly(etherether ketone) and their Properties: A Review / D.Shukla, Y.Negi, J.S.Uppadhyaya, V.Kumar // Polymer Reviews. – 2012. – V. 52. – P. 189-228.

41. Colquhoun, H.M. Synthesis of aromatic polyetherketones in trifluoromethanesulphonic acid / H.M.Colquhoun, D.F.Lewis // Polymer. – 1988. – V. 29. – P. 1902-1908.

42. Пат. США № 8236919 / Process for preparing a polyether ether ketone / Guirong Wu, Yuning Xie. 2012.

43. Liu, B. Poly (aryl ether ketone)s with (3-methyl) phenyl and (3-trifluoromethyl) phenyl side groups / B.Liu, G.Wang, W.Hu, Y.Jin, C.Chen, Z.Jiang, W.Zhang, Z.Wu, Y.Weii//Polymer. – 2002. – V. 40. – P. 3392-3398.

44. Ohno, M. Synthesis of a novel naphthalene-based poly(arylene ether ketone) with high solubility and thermal stability / M.Ohno, T.Takata, T.Endo // Macromolecules. – 1994. – V. 27. – P. 3447-3448.

45. Ohno, M. Synthesis and properties of poly(aryleneetherketone)s containing a dimethylnaphthalene skeleton in the main chain / M.Ohno, T.Takata, T.Endo // Reactive and Functional Polymers. – 1996. – P. 149-156.

46. Hergenrother, P.M. Poly(arylene ethers) / P.M.Hergenrother, B.J.Jensen, S.J.Havens // Polymer. – 1988. – V. 29. –P. 358-369.

47. Ritter, H. Comb-like poly(aryl-ether-ketones) containing naphthalene moieties in the main chain / H.Ritter,R.Thorwirth,G.Muller // Macromolecular Chemistry

and Physics. – 1993. – V. 194. – P. 1469-1481.

48. Zhang, Y. Synthesis and characterization of novel fluorine-containing poly(aryl ether ketone)s containing 1,4-naphthylene units / Y.Zhang, X.Sun, R.Xu, Y.Niu, G.Wang, Z.Jiang // *Materials Chemistry and Physics*. – 2006. – V. 99. – P. 465-469.

49. Liu, Z. Naphthalene-based poly(aryleneetherketone) anion exchange membranes / Z.Liu, X.Li, K.Shen, P.Feng, Y.Zhang, X.Xu, W.Hu, Zh.Jiang, B.Liu, M.D.Guiverc // *Journal of Materials Chemistry*. – 2013. – V. 1. – P. 6481-6488.

50. Gao, Y. Synthesis of Poly(arylene ether ether ketone ketone) copolymers containing pendant sulfonic acid groups bonded to naphthalene as proton exchange membrane materials / Y.Gao, G.P.Robertson, D.M.Guiver, S.D.Mikhailenko, X.Li, S.Kaliaguine // *Macromolecules*. – 2004. – V. 37. – № 18. – P. 6748-6754.

51. Chen, M. Synthesis and properties of novel poly(aryletherketone)s containing both 2,6-naphthylene and 1,4-naphthylene units / M.Chen, W.Zhou, T.Yan, M.Cai // *High Performance Polymers*. – 2014. – V. 26. – P. 230-239.

52. Cai, M. Synthesis and properties of novel poly(arylether ketone)s containing both 2,6-naphthylene moieties and amide linkages in the main chains / M.Cai, M.Chen, Y.Yu, C.Song // *Polymer Advanced Technology*. – 2013. – V. 24. – P. 466-472.

53. Cai, M. Synthesis of poly(aryletherketone)s containing diphenyl moieties by electrophilic Friedel–Crafts solution polycondensation / M.Cai, F.Xiao, N.Ding, C.Song // *Polymer advanced technologies*. – 2009. – V. 20. – P. 981-986.

54. Cai, M. Synthesis of novel poly(ether ketone diphenyl ketone ether ketone ketone)s by electrophilic Friedel–Crafts / M.Cai, Q.Xi, N.Ding, C.Song // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2009. – V. 114. – P. 1543-1550.

55. Cai, M. Synthesis and characterization of soluble aromatic poly(ether amide amide) / M.Cai, M.Zhu, Y.Sun, J.Qian // *Reactive and Functional Polymers*. – 2010. – V. 70. – P 182-188.

56. Ding, N. Novel soluble aromatic poly(etheramidesulfoneamide etherketone ke-

tone)s by electrophilic solution polycondensation / N.Ding, M.Chen, M.Cai // High Performance Polymers. – 2011. – V.23. – P. 132-140.

57. Ding, N. Synthesis and properties of novel copolymers of poly(ether ketone ketone) and poly(ether ether ketone ketone) containing amide and sulfone linkages / N.Ding, M.Zhou, M.Cai. // High Performance Polymers. – 2012. – V.25. – P. 126-134.

58. Huang, B. Synthesis and characterization of novel copolymers of poly(ether ketone ketone) and poly(ether ketone sulfone imide) / B.Huang, Sh.Cheng, Q.Xi, M.Cai // Polymer Bulletin. – 2012. – V. 69. – P. 661-673.

59. Huang, B. Synthesis and properties of novel random copolymers of poly (ether ketone ether ketone ketone)–poly(ether ketone imide) / B.Huang, Y.Sun, G.Wang, M.Cai // Journal Polymer Research. – 2013. – V.20. – P. 1-8.

60. Li, J. Synthesis and characterization of novel poly(aryl ether ketone)s containing sulfone and imide linkages in the main chains / J.Li, Q.Xi, M.Cai // High Performance Polymers. – 2011. – V. 23. – P. 188–196.

61. Kanetaka, Y. Preparation of Poly(ether ketone)s Derived from 2,5- Furandicarboxylic Acid by Polymerization in Ionic Liquid / Y.Kanetaka, Sh.Yamazaki, K.Kimura // Macromolecules. – 2016. – V. 49. – P. 1252-1258.

62. Huang, B. Synthesis and properties of novel copolymers of poly(ether ketone diphenyl ketone ether ketone ketone) and poly(ether amide ether amide ether ketone ketone) / B.Huang, J.Qian, G.Wang, M.Cai // Polymer engineering and science. – 2014. – P. 1-8.

63. Liu, L. Synthesis and properties of novel copolymers of poly(ether ketone ketone) and poly(ether sulfone ether ketone ketone) containing 1,4-naphthylene moieties / L.Liu, G.Wang, T.Yan, M.Cai // High Performance Polymers. – 2017. – P. 1-9.

64. Qian, J. Synthesis and properties of novel copolymers of poly(ether ketone ether ketone ketone) and poly(ether amide amide ether ketone ketone) / J.Qian, W.Zhou, Y.Yu, M.Cai // Polymer engineering and science. – 2013. – P. 1-7.

65. Wang, Y. Synthesis and properties of novel copolymers of poly(ether ketone biphenylketone ether ketone ketone) and poly(etherketonesulfone amide) / Y.Wang, P.Wang, Q.Xu, T.Yan, M.Cai // *Polymer Research*. – 2014. – V. 21. – P. 1-8.
66. Xie, X. Synthesis and properties of novel copolymers of poly(etherketone ether ketone ketone) and poly(ether ketone ketone ether ketone ketone) containing 1,4-naphthylene moieties / X.Xie, B.Huang, W.Zhou, M.Cai // *Polymer engineering and science*. – 2016. – P. 566-572.
67. Yan, T. Synthesis and characterization of novel poly(aryl ether ketone)s containing both biphenylene and 1,4-naphthylene moieties / T.Yan, M.Chen, Q.Xu, M.Cai // *Polymer Research*. – 2014. – P. 1-8.
68. Zhao, H. Synthesis and properties of novel poly(aryl etherketone)s containing imide linkages in the main chains / H.Zhao, Q.Xi, M.Cai // *Polymer Bulletin*. – 2011. – V. 67. – P. 1139-1152.
69. Zhou, M. Synthesis and properties of novel random copolymers of poly(etherketone ether ketone ketone)–poly(ether ketone sulfone imide) / M.Zhou, Y.Sun, Y.Yu, M.Cai // *High Performance Polymers*. – 2013. – V. 25. – P. 526-534.
70. Zhu, X. Synthesis and characterization of novel poly(aryl ether ketone)s containing biphenylene moieties and pendant cyano groups / X.Zhu, T.Yan, Q.Xu, M.Cai // *Polymer Research*. – 2016. – P. 1-10.
71. Yonezawa, N. Synthesis of wholly aromatic polyketones / N.Yonezawa, A.Okamoto // *Polymer Journal*. – 2009. – V. 41. – P. 899-928.
72. Yonezawa, N. Synthesis of wholly aromatic polyketones / N.Yonezawa, A.Okamoto // *Polymer Journal*. – 2009. – V. 41. – P. 899-928.
73. Пат.Япония № 2010095614 / Process for producing polyetheretherketone / Toshiaki I., Shigeki O., Takanao I. 2008.
74. Cai, M. Synthesis and Properties of Copolymers of Poly(ether ketone ketone) and Poly(etheretherketoneketone) containing naphthalene moieties and pendant cyano groups / M.Cai, Q.Xi, N.Ding, C.Song // *High Performance Polymers*. – 2010.

– V. 22. – P. 299-313.

75. Баязитова, З.Р. Полиариленфталиды один из видов кардовых полигетероариленов / З.Р.Баязитова // Современные научные исследования и разработки. – 2017. – № 2. – С. 260.

76. Салазкин, С.Н. Синтез полиариленфталидов, перспективных в качестве "умных" полимеров / С.Н.Салазкин, В.В.Шапошникова, Л.Н.Мачуленко, Н.Г.Гилева, В.А.Крайкин, А.Н.Лачинов // Высокомолекулярные соединения. – 2008. – Т. 50. – № 3. – С. 399-418.

77. Крайкин, В.А. Новый подход к визуализации морфологической структуры блоксополиариленфталидов и смесей полиариленфталидов / В.А.Крайкин, Ю.А.Лебедев, Э.А.Седова, И.И.Сахипова(Носовская), С.Н.Салазкин // Доклады Академии наук. – 2011. – Т. 437. – № 6. – С. 772-775.

78. Kraikin, V.A. <sup>13</sup>C NMR spectroscopy of copoly(arylenephthalide) derivatives with diphenyloxide and terphenyl fragments in the main chain / V.A.Kraikin, A.A.Fatykhov., I.I.Sakhipova(Nosovskaya), E.A.Sedova, A.E.Egorov, S.N.Salazkin // Magnetic Resonance in Chemistry. – 2013. – V. 51. – № 10. – P. 621-629.

79. Крайкин, В.А. Синтез диблочных полиариленфталидов с терфениленовыми и дифениленоксидными фрагментами в основной цепи / В.А.Крайкин, И.И.Носовская, А.А.Фатыхов, А.Н.Лачинов, Р.Г.Рахмеев // Вестник Башкирского университета. – 2014. – Т. 19. – № 2. – С. 411-416.

80. Сахипова (Носовская), И.И. Синтез и свойства новых последовательно-упорядоченных сополиариленфталидов периодического строения / И.И.Сахипова (Носовская), А.А.Фатыхов, Э.А.Седова, В.А.Крайкин // Материалы IX Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы». – 2013. – С. 178-182.

81. Zolotukhin, M.G. Aromatic polymers obtained by precipitation polycondensation. 6. Morphology of polyketone particles / M.G.Zolotukhin, F.B.Calleja, D.R.Rueda, J.M.Palacios // Acta polymerica. – 1997. – Т. 48. – № 7. – P. 269-273.

82. Zolotukhin, M.G. Aromatic polymers obtained by precipitation polycondensation .2. Synthesis of poly(ether ketone ether ketone ketone) (PEKEKK) / M.G.Zolotukhin, D.R.Rueda, F.B.Calleja, M.Bruix, M.E.Caglio, A.Bulai, N.G.Gileva // *Macromolecular chemistry and physics*. – 1997. – T. 198. – № 4. – P. 1131-1146.
83. Jiang, J. Synthesis and properties of copolymers of poly(ether ketone ketone) and poly(etheramide ether amide ether ketone ketone) / J.Jiang, N.Ding, M.Cai // *Polymer International*. – 2010. – V. 60. – P. 240-246.
84. Huang, B. Synthesis and Characterization of Poly(ether amide ether ketone)/Poly(ether ketone ketone) Copolymers / B.Huang, M.Zhu, M.Cai // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2011. – V. 119. – P. 647-653.
85. Пат. США № 4108837 / Polyarylene polyethers / Johnson R.N., Farnham A.G. 1978.
86. Пат. GB № 1078234 / Polyarylene polyethers / Johnson R.N., Farnham A.G. 1967.
87. Attwood, T.E. Synthesis and properties of polyaryletherketones / T.E.Attwood, P.C.Dawson, J.L.Freeman, L.R.Hoy, J.B.Rose, P.A.Staniland // *Polymer*. – 1981. – V. 22. – P. 1096-1103.
88. Johnson R.N. Poly(aryl ethers) by nucleophilic aromatic substitution. I. Synthesis and properties / R.N.Johnson, A.G.Farnham, R.A.Clendinning, W.F.Hale, C.N.Merriam // *Journal of polymer Science*. – 1967. – V. 5. – № 9. – P. 2375-2398.
89. Johnson, R.N. Poly (arylethers) by nucleophilic aromatic substitution. I. Synthesis and properties / R.N.Johnson, A.G.Farnham, R.A.Clendinning, W.F.Hale, C.N.Merriam // *Journal of Polymer Science*. – 1967. – V. 5. – № 9. – P. 2375-2398.
90. Percec, V. Termination by reductive elimination in the polyetherification of bis(aryl chlorides) activated by carbonyl groups, with bisphenolates / V.Percec, R.S.Clough, P.L.Rinaldi, V.E.Litman // *Macromolecules*. – 1991. – V. 24. – P. 5889–5892.
91. Пат. США № 4320224 / Thermoplastic aromatic polyetherketones/ Rose J.B.,

Staniland P.A. 1982.

92. Пат. GB № 1586972. / Production of aromatic polyethers / Cinderey M.B., Rose J.B. 1981.

93. Risse, W. Synthesis of soluble high molecular weight poly(aryl ether ketones)containing bulky substituents / W.Risse, D.Y.Sogah, // *Macromolecules*. – 1990. – V. 23. – № 18. – P. 4029-4033.

94. Mohanty, D.K. Novel synthesis of thermoplastic semicrystalline poly(arylene ether ketone). / D.K.Mohanty, T.S.Lin, T.C.Ward, J.E.McGrath // *Int. SAMPE Symp. Exp.* – 1986. – V. 31. – P. 945-955.

95. Kricheldorf, H.R. New polymer syntheses: II. Preparation of aromatic poly(etherketone)s from silylated bisphenols / H.R.Kricheldorf, G.Bier // *Polymer*. – 1984. – V. 25. – № 8. – P. 1151-1156.

96. Пат. США № 4474932 / Process for the production of aromatic ethers and aromatic polyethers / Bie G., Kricheldorf H.R. 1984.

97. Ueda, M. Synthesis of aromatic poly(etherketone)s by nickel-catalyzed coupling polymerization of aromatic dichlorides / M.Ueda, F.Ichikawa // *Macromolecules*. – 1990. – V. 23. – № 4. – P. 926-930.

98. Roovers, J. Synthesis and characterization of narrow molecular-weight distribution fractions of poly(aryl etheretherketone) / J.Roovers, J.D.Cooney, P.M.Toporowski // *Macromolecule*. – 1990. – V. 23. – № 6. – P. 1611-1618.

99. Донецкий, К.И. Ароматические простые полиэфиры (полиариленэфирсульфоны и полиариленэфиркетоны), содержащие боковые карбоксильные группы / К.И.Донецкий, С.Н.Салазкин, Г.В.Горшков, В.В.Шапошникова // *Докл. АН СССР*. – 1996. – Т. 350. – № 2. – С. 213-215.

100. Kelsey, D.R. Defect-free, crystalline aromatic poly(etherketones): A synthetic strategy based on acetal monomers / D.R.Kelsey, L.M.Robeson, R.A.Clendinning // *Macromolecules*. – 1987. – V.20, № 5. – P.1204-1212.

101. Пат. EP № 0001879 / Thermoplastic aromatic polyetherketones, a method for their preparation and their application as electrical insulants / Brewster Rose J.,

Saniland P.A. 1977.

102. Мусаев, Ю.И. Новые полифениленэфиркетоны, содержащие оксиматные группы / Ю.И.Мусаев, Э.Б.Мусаева, В.А.Квашин, Ф.А.Гашаева, К.Р.Кожемова, А.А.Жанситов // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2013. – Т. 3. – № 4. – С. 108-109.

103. Русанов, А.Л. Реакции синтеза ароматических полимеров с использованием нитросодержащих мономеров / А.Л.Русанов, Т.Токекоши // Успехи химии. – 1991. – Т. 60. – С. 1449-1512.

104. Litter M.S. Polyaromatic etherketones and polyaromatic etherketonesulfonamides from 4- phenoxybenzoylether / M.S.Litter, C.S.Marvel // Journal of Polymer Science. – 1986. – V. 23. – № 8. – P. 2205-2217.

105. Шарапов, Д.С. Влияние условий поликонденсации на синтез полиариленэфиркетонов / Д.С.Шарапов, В.В.Шапошникова, С.Н.Салазкин // Высокомолекулярные соединения Б. – 2003. – Т. 45. – № 1. – С. 113-116.

106. Казанцева, В.В. Влияние химического строения полиэфиркетона на их физические характеристики / В.В.Казанцева, А.А.Аскадский, С.Н.Салазкин, В.В.Шапошникова, Т.И.Киселев, К.И.Донецкий // Высокомолекулярные соединения А. – 2001. – Т. 43. – № 1. – С. 125-128.

107. Салазкин, С.Н. Синтез дигалогенпроизводных, содержащихфталидную группировку, и полиариленэфиркетонов на их основе / С.Н.Салазкин, В.В.Шапошникова, К.И.Донецкий // Известия РАН. – 2000. – № 6. – С. 1099-1102.

108. Роговина, Л.З. Полиариленэфиркетон, содержащий боковую группу, как основа для получения ароматических полиэлектролитов и иономеров / Л.З.Роговина, Г.Г.Никифорова, М.И.Бузин, В.Г.Васильев, Г.И.Тимофеева, Л.В.Дубровина, Т.П.Брагина, Л.И.Комарова, А.Н.Рябев, В.В.Шапошникова, С.Н.Салазкин, В.С.Папков // Высокомолекулярные соединения. – 2004. – Т. 46. – № 12. – С. 2072-2078.

109. Рябев, А.Н. Гребнеобразные гомо- и сополиариленэфиркетоны,

содержащие гидрофильные группы в боковых ответвлениях / А.Н.Рябев, С.Н.Салазкин, В.В.Шапошникова, Л.И.Комарова, В.В.Казанцева, Т.П.Брагин, А.С.Ткаченко // *Высокомолекулярные соединения А.* – 2011. – Т. 53. – № 4. – С. 624-628.

110. Гулянский, М.А. Методы утилизации нефтяного газа: технологические и экономические аспекты, новые решения на основе мембранных технологий / М.А.Гулянский, А.А.Котенко, Е.Г.Крашенникова, С.В.Потехин // *Сфера. Нефть и газ.* – 2013. – № 37. – С. 100-107.

111. Gasa, J.V. Proton- exchange membranes composed of slightly sulfonated polyetherketone and highly sulfonate crosslinked polystyrene particles / J.V.Gasa, S.Boob, R.Weiss, T.Shaw Montgomery // *Journal Membrane Science.* – 2006. – V. 269. – № 12. – P. 177-186.

112. Swier, S. Polymer blends based on sulfonated poly(etherketoneketone) and poly (ethersulfone) as proton exchange membranes for fuel cells / S.Swier, V.Ramani, J.M.Fenon // *Journal Membrane Science.* – 2005. – V. 256. – № 1-2. – P. 122-123.

113. Sonpingkam, S. Mechanical Properties of Sulfonated Poly (Ether Ether Ketone) Membranes / S.Sonpingkam, D.Pattavarakorn // *International Journal of Chemical Engineering and Applications.* – 2014. – V. 5. – P. 181-185.

114. Yee, S.L. The Effects of Sulfonated Poly(ether ether ketone) Ion Exchange Preparation Conditions on Membrane Properties / S.L.Yee, K.Zhang, B.Ladewig // *Membranes.* – 2013. – V. 3. – P. 182-195.

115. Shukla, D. Modification of Poly(ether ether ketone) Polymer for fuel cell application / D.Shukla, S.Negi, V.Kumar // *Journal of Applied Chemistry.* – 2013. – V. 1. – P. 1-8.

116. Shehzad, M. Preparation and characterization of sulfonated polyether ether ketone membranes for fuel cell applications: A comparison with Nafion membranes / Shehzad M., Qaiser A. // *Journal of Pakistan Institute of Chemical Engineers.* – 2014. – V. 42. – P. 55-62.

117. Mahmood, N. Fabrication and effect of sulfonated poly (ether ether ketone) with Cloisite 15A nanoclays for microbial fuel cell application / N.Mahmood, H.Yusof, M.Afizal, M.N.Anam. // International Journal of Sustainable Construction Engineering & Technology. – 2013. – V. 4. – P. 63-74.
118. Gardner, K.C. Structure, crystallization and morphology of poly(aryl ether ketone) / K.C.Gardner, B.S.Hsiao, R.R.Matheson, B.A.Wood // Polymer. – 1992. – № 33. – P. 2483-2495.
119. Berti, C. Preparation and characterization of novel random copoly(arylene ether-thioether ketone)s containing 2,2-bis(4-phenylene)propane units / C.Berti, A.Celli, E.Marianucci, M.Vannini // European Polymer Journal. – 2007. – № 43. – P. 2453-2461.
120. Jeon, I.Y. Self-controlled synthesis of hyperbranched poly(etherketone)s from A<sub>2</sub> + B<sub>3</sub> approach in poly(phosphoric acid) / I.Y.Jeon, L.S.Tan, J.B. Baek // Journal of Polymer Science. – 2009. – № 47. – P. 3326-3336.
121. Wang, G.B. Synthesis and characterization of soluble low- poly (aryl ether ketone) copolymers with pendent adamantyl groups / G.B.Wang, Z.Geng, X.L.Zhu, Sh.Zhang, X.Liu // High Performance Polymers. – 2010. – № 22. – P. 779-788.
122. More, A.S. Synthesis and characterization of organo-soluble poly(ether ether ketone)s and poly(ether ether ketone)s containing pendant pentadecyl chains /A.S.More, S.K.Pasale, P.N.Honkhambe, P.P.Wadgaonkar // Journal of Polymer Science. – 2011. – V. 121. – P. 3689-3695.
123. Shang, C.Y. Poly(aryl ether ketone/sulfone)s containing ortho-methyl and pendant trifluoromethylsubstituted phenyl groups: Synthesis and properties / C.Y.Shang, X.J.Zhao, J.W.Li, J.Liu, W.Huang // High Performance Polymer. – 2012. – V. 24. – P. 692-701.
124. Fortney, A. Soluble, semi-crystalline PEEK analogs based on 3,5-difluorobenzophenone: synthesis and characterization / A.Fortney, E.Fossum // Polymer. – 2012. – V. 53. – P. 2327-2333.

125. Honkhambe, P.N. Synthesis and characterization of poly(ether ether ketone)s and poly(ether ether ketone ketone)s containing pendant biphenyl and naphthyl groups / P.N.Honkhambe, N.A.Dhamdhere, B.V.Tawade, M.M.Salukhe, P.P.Wadgaonkar // High Performance Polymer. – 2013. – V. 25. – P. 260-267.
126. Cheng L. Novel heterocyclic poly(arylene ether ketone)s: synthesis and polymerization of 4-(4'-hydroxyaryl)(2H)phthalazin-1-ones with methyl groups / L.Cheng, L.Ying, J.Feng, Ch.Y.Wang, J.L.Li, Z.Xu // Journal of Polymer Science – 2007. – V. 45. – P. 1525-1535.
127. Chen, X.T. Synthesis and properties of novel phosphorus-containing poly(ether ether ketone ketone)s / X.T.Chen, H.Sun, X.D.Tang, Ch.Y.Wang // Journal of Applied Polymer Science. – 2008. – V. 110. – P. 1304-1309.
128. Zhou, H.X. Synthesis and characterization of phthalazinone-based poly(aryl ether ketone) derived from 4,4'-dichlorobenzophenone / H.X.Zhou, C.Liu, J.Wang, X.Jian // Polymers for Advanced Technologies. – 2012. – V. 23. – P. 742-747.
129. Wang, L. Synthesis and sulfonation of poly(arylene ether)s containing tetraphenyl methane moieties / L.Wang, Y.Z.Meng, S.J.Wang, A.S.Hay // Journal of Polymer Science. – 2004. – V. 42. – P. 1779-1788.
130. Ge, X.C. Synthesis and characterization of poly(arylene ether)s containing triphenylmethane moieties for proton exchange membrane / X.C.Ge, Y.Xu, M.Xiao, Y.Z.Meng, A.S.Hay // European Polymer Journal. – 2006. – V. 42. – P. 1206-1214.
131. Wang, F. Synthesis and characterization of poly(arylene ether ketone) (co)polymers containing sulfonate groups / F.Wang, T.L.Chen, J.P.Xu, T.Liu, H.Jiang, Y.Qi, Sh.Liu, X.Li // Polymer. – 2006. – V. 47. – P. 4148-4153.
132. Kawasaki, S. Synthesis and chemical, physical, and optical properties of 9,9-diarylf luorenebased poly(ether-ether-ketone) / S.Kawasaki, M.Yamada, K.Kobori, F.Jin, Y.Kondo, H.Hayashi, Y.Suzuki, T.Takata // Macromolecules. – 2007. – V. 40. – P. 5284-5289.
133. Sheng, S.R. Synthesis and properties of novel organosoluble aromatic

poly(ether ketone)s containing pendant methyl groups and sulfone linkages / S.R.Sheng, Q.Y.Luo, Y.Huo, Zh.Luo, X.Liu, C.Song // Journal of Applied Polymer Science. – 2008. – V. 107. – P. 683-687.

134. Sheng, S.R. Synthesis and characterization of novel soluble cardo poly(arylene ether ketone)s containing xanthene structures /S.R.Sheng, W.W.Ge, Z.Z.Huang, X.Liu, C.Song // Journal of Applied Polymer Science. – 2009. – V. 114. – P. 570-576.

135. Li,X. Synthesis and characterization of new poly(aryl ether ketone)s bearing (4-phenoxyphenyl)triphenylmethane moieties / X.Li, J.Jiang, L.Yu, X.Liu, Sh.Sheng // High Performance Polymers. – 2015. – V. 27. – № 2.– P. 200-206.

136. Shaposhnikova, V.V. Synthesis and properties of poly(arylene ether ketones / V.V.Shaposhnikova, S.N.Salazkin // Russian Chemical Bulletin, International Edition. – 2014. – V. 63. – № 10. – P. 2213-2223.

137. Фоменков,А.И. Особенности синтеза и молекулярно-массовые характеристики некоторых кардовых полибензимидазолов / А.И.Фоменков, И.В.Благодатских, И.И.Пономарев, Ю.А.Волкова, И.И.Пономарев, А.Р.Хохлов // Высокомолекулярные соединения. – 2009. – Т. 51. – № 5. – С. 874-882.

138. Фоменков, А.И. Молекулярно-массовые характеристики и свойства растворов некоторых кардовых полибензимидазолов / А.И.Фоменков, И.В.Благодатских, Г.И.Тимофеева, И.А.Ронова, И.И.Пономарев, Ю.А.Волкова, И.И.Пономарев, А.Р.Хохлов // Высокомолекулярные соединения А. – 2008. – Т. 50. – № 12. – С. 2167-2184.

139. Carta, M. Synthesis of cardo-polymers using Troëger's base formation / M.Carta, M.Croad, J.C.Jansen, P.Bernardo, G.Clarizia, N.B.McKeown // Polymer Chemistry. – 2014. – V. 5. – С. 5255-5261.

140. Крайкин, В.А. Тепло- и термостойкость полиариленфталидкетонов / В.А.Крайкин, А.Е.Егоров, Н.Г.Гилева, Э.А.Седова, Р.Х.Кудашев, И.А.Ионова, Ю.Б.Монаков, М.И.Абдуллин, Ю.А.Прочухан //

- Высокомолекулярные соединения А. – 1999. – Т. 41. – № 10. – С. 1667-1670.
141. Sidel'nikov, A.V. Voltamperometry of aromatic nitro compounds using a multisensor system of electrodes modified with poly(arylene phthalide ketones) / A.V.Sidel'nikov, V.N.Maistrenko, F.Kh.Kudasheva, N.V.Kuz'mina, S.V.Sapel'nikova, N. G.Gileva // Journal of Analytical Chemistry. – 2005. – V. 60. – № 6. – P. 508-513.
142. Guo, R. Synthesis and Characterization of Phenolphthalein-based Poly(arylene ether sulfone) Hydrophilic-Hydrophobic Multiblock Copolymers for Proton Exchange Membranes /R.Guo, O.Lane, D.VanHouten, J.E. McGrath // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2010. – V. 49. – P. 12125-12134.
143. Gao, Ch. Preparation and characterization of new aromatic poly(ether ester)s bearing cardo xanthene groups / Ch.Gao, M.Weil, X.Liu, Zh.Huang, Sh.Sheng // High Performance Polymers. – 2016. – P. 1-7.
144. Zhang, L. Preparation and properties of bismaleimide resins based on novel bismaleimide monomer containing fluorene cardo structure / L.Zhang, L.Na, L.Xia, X.Xiong, Sh.Fan, P.Chen // High Performance Polymers. – 2015. – P. 1-10.
145. Гилева, Н.Г. Влияние условий синтеза сополиариленфталидов на их молекулярную массу / Н.Г.Гилева, Э.А.Седова, Ю.Н.Лаврешина, В.А.Крайкин, С.Н.Салазкин // Башкирский химический журнал. – 2008. – Т. 15. – № 4. – С. 10-14.
146. Курданова, Ж.И. Синтез и свойства ароматических полиэфиров с кардовыми фрагментами / К.Т.Шахмурзова, Ж.И.Курданова, А.А.Жанситов, А.Э.Байказиев, С.Ю.Хаширова, С.И.Пахомов, М.Х.Лигидов // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2017. – Т. 60. – № 6. – С. 28-39.
147. Курданова, Ж.И. Исследование синтеза и свойств сополисульфонов с кардовыми фрагментами / Ж.И.Курданова, К.Т.Шахмурзова, А.А.Жанситов, А.Э.Байказиев, А.Л.Слонов, С.Ю.Хаширова, М.Х.Лигидов, А.К.Микитаев // Пластические массы. – 2017. – № 7-8. – С. 23-26.

148. Шахмурзова, К.Т. Синтез и свойства сополиэфирсульфонов с кардовыми фрагментами / К.Т.Шахмурзова, Ж.И.Курданова, А.А.Жанситов, А.Э.Байказиев, Е.В.Ржевская, С.Ю.Хаширова, А.К.Микитаев // Материалы XII международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы». – Нальчик: 2016. – С. 202-207.
149. Салазкин, С.Н. Нетрадиционный метод синтеза полиариленэфиркетонов, содержащих фталидную группировку, и их свойства / С.Н.Салазкин, В.В.Шапошникова, К.И.Донецкий, Г.В.Горшков, Л.И.Комарова, П.В.Петровский, М.М.Генина, А.С.Ткаченко // Пластмассы. – 1999. – № 2. – С. 28-35.
150. Салазкин, С.Н. Синтез дигалогенпроизводных, содержащих фталидную группировку, и полиариленэфиркетонов на их основе / С.Н.Салазкин, В.В.Шапошникова, К.И.Донецкий // Известия РАН. – 2000. – № 6. – С. 1099-1102.
151. Хараев, А.М. Poly(aryleneetherketone) / А.М.Хараев, Р.Ч.Бажева, Ф.К.Казанчева, Л.Г.Гринева // 19 Mendeleev congresson General and Applied Chemistry. Volgograd: Publishing house of education-scientific literature of VSTU, 2011. – V.1. – P. 512-513.
152. Бажева, Р.Ч. Ароматические олигоэфиры и сополиэфиры, содержащие дихлорэтиленовые, кетонные и другие группы в основной цепи: диссертация доктора химических наук: 02.00.02 / Бажева Римма Чамаловна. – Нальчик: 2010. – С. 340.
153. Хараев, А.М. Полиэфиркетоны: синтез, структура, свойства, применение (обзор) / А.М.Хараев, Р.Ч.Бажева // Пластические массы. – 2013. – № 8. – С. 13-19.
154. Кумыков, Р.М. Простые ароматические полиэфиры и полиэфиркетоны на основе динитро- производных хлораля / Р.М.Кумыков, Е.Г.Булычева, А.К.Иттиев, А.К.Микитаев, А.Л.Русанов // Пластические массы. – 2008. – № 3. – С. 22-24.

155. Akiba, C. Preparation of water- methanol mixtures in sulfonated polyetherketone containing a cardo ring structure / C.Akiba, K.Watanabe, K.Nagai, Y.Hirata // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2006. – № 2. – P. 113-1123.
156. Кумыков, Р.М. Простые ароматические полиэфирсы и полиэфиркетоны на основе динитропроизводных хлораля / Р.М.Кумыков, С.С.Кетова, А.А.Русанов // Тез. докл. IX Всероссийской. студенческой научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 1999. – С. 222-223.
157. Хараев, А.М. Синтез и свойства ненасыщенных полиэфиркетонов блочного строения / А.М.Хараев, Р.Ч.Бажева, Л.Ю.Кереева, Р.В.Лукожев // *Пластические массы*. – 2012. – №12. – С. 38-42.
158. Shaposhnikova, V.V. New possibilities for the effective influence on the charge transport in poly(arylene ether ketones) without using phthalide containing fragments in the polymer chains / V.V.Shaposhnikova, A.S.Tkachenko, N.D.Zvukova, A.S.Peregudov, Z.S.Klemenkova, A.F.Ponomarev, V.Kh.Ilyasov, A.N.Lachinov, S.N.Salazkina // *Russian Chemical Bulletin, International Edition*. – 2016. – V. 65. – №. 2. – P. 502-506.
159. Shaposhnikova, V.V. Synthesis and properties of poly(arylene ether ketones) / V.V.Shaposhnikova, S.N.Salazkina // Published in Russian in *Izvestiya Akademii Nauk. Seriya Khimicheskaya*. – 2014. – № 10. – P. 2213-2223.
160. Донецкий, А.М. Ароматические простые полиэфирсы (полиариленэфирсульфоны и полиариленэфиркетоны), содержащие боковые карбоксильные группы / А.М.Донецкий, С.Н.Салазкин, Г.В.Горшков, В.В.Шапошникова // *Доклады РАН*. – 1996. – Т. 350. – № 2. – С. 213.
161. Донецкий, К.И. Синтез и свойства сополиариленэфиркетонов с боковыми реакционноспособными группами / К.И.Донецкий, А.Н.Рябев, В.В.Шапошникова, С.Н.Салазкин, Л.И.Комарова, О.В.Афоничева // *Высокомолекулярные соединения А*. – 2008. – Т. 50. – № 1. – С. 33-39.
162. Рябев, А.Н. Гомо- и сополиариленэфиркетоны с боковыми

- гидроксильными группами / А.Н.Рябев, К.И.Донецкий, В.В.Шапошникова, С.Н.Салазкин, Л.В.Дубровина, Т.П.Брагина, А.С.Ткаченко // *Высокомолекулярные соединения А.* – 2009. – Т. 51. – № 2. – С. 305-307.
163. Салазкин, С.Н. Ароматические простые полиэфиры с боковыми реакционноспособными группами во фталимидиновых циклах / С.Н.Салазкин, К.И.Донецкий // *Доклады РАН.* – 1998. – Т. 362. – № 6. – С. 789-792.
164. Коршак В.В., Виноградова С.В. Гетероцепные полиэфиры. Издательство АН СССР, Москва, 1958, 405 с
165. Мурзаканова, М.М. Полифениленсульфид- высокоэффективный полимер современной промышленности / М.М.Мурзаканова, Т.А.Борукаев, М.М.Лигидова // *Известия Кабардино-Балкарского государственного университета.* – 2015. – Т. 5. – № 6. – С. 58-62.
166. Саламов, А.Х. Полифениленсульфид: свойства, применение, переработка / А.Х.Саламов, К.Т.Шахмурзова, Ж.И.Курданова, А.Э.Байказиев, С.Ю.Хаширова // *Новые полимерные композиционные материалы: Материалы XIII Международной научно-практической конференции.* – 2017. – С. 208-211.
167. Саламов, А.Х. Полифениленсульфид как суперконструкционный полимер / А.Х.Саламов, К.Т.Шахмурзова, Ж.И.Курданова, А.Э.Байказиев, С.Ю.Хаширова, М.А.Ялхороева, З.Х.Султыгова // *Известия Кабардино-Балкарского государственного университета.* – 2017. – Т. 7. – № 2. – С. 56-59.
168. Пат. US № 3432468 / Heat-resisfant polythioethers and method for their production / Gabler I.R., Inventa A.G. 1969.
169. Пат. GB № 1368967 / Aromatic polymers / Feasey I.R.G. 1974.
170. Пат. US № 4772679 / Crystalline aromatic polyketone and process for producing the same / Fukawa I., Yoneda H., Sakurai H. 1988.
171. Durvasula, V.R. Synthesis of polyphenylene ether and thioether ketones / V.R.Durvasula, F.A.Stuber, D.Bhattacharjee // *J. Polym. Sci.* – 1989. – V. 27. –

P. 661-669.

172. Meng, Y.Z. Synthesis of cocyclic(arylene disulfide) oligomers and their adhesion properties as heating-melt adhesive / Y.Z.Meng, S.C.Tjong, A.S.Hay // Journal Publications and Reviews. – 2001. – V. 42. – № 12. – P. 5215-5224.

173. Tsuchida, E. Cyclic Arylene Sulfides: A Novel Synthesis and Ring-Opening Polymerization / E.Tsuchida, K.Miyatake, K.Yamamoto //Macromolecules. – 1998. – V. 31. – № 19. – P. 6469-6475.

174. Horiuchi, S. Well-Controlled Synthesis of Poly (phenylene sulfide) (PPS) Starting from Cyclic Oligomers / S.Horiuchi, D.Yamamoto, Sh.Kaiho, K.Yamashita, M.Yokoe, K.Osato, K.Yamauchi. // Macromol. Symp. – 2015. V. 349. – P. 9-20.

175. Yang, L.-G. Synthesis and properties of poly (aryl ether ketone) macrocyclic oligomer with electroactive groups / L.-G.Yang, L.Yao, Y.-G.Wang, W.-J.Zhang //Chemical Journal of Chinese Universities. – 2008. – V. 3. – P. 356-371.

176. Du, X.S. Synthesis and properties of poly(4,4-oxybis(benzene)disulfide)/graphite nanocomposites via in situ ring-opening polymerization of macrocyclic oligomers / X.S.Du, M.Xiao, Y.Z.Meng, A.S.Hay // Polymer. – 2004. – V. 45. – P. 6713-6718.

177. Song, L. N. Short carbon fiber reinforced aromatic polydisulfide derived from cyclic (4,4 -oxybis(benzene)disulfide) via ring-opening polymerization / L.N.Song, X.S.Du, M.Xiao, Y.Z.Meng // Polym. Adv. Technol. – 2005. – V. 16. – P. 321-327.

178. Zhao, Y.F. Synthesis and ring- opening polymerization of macrocyclic (arylene thioether ketone) oligomers / Y.F.Zhao, M.Xiao, X.C.Ge, S.J.Wang, Y.Z.Meng // Polym. Adv. Technol. – 2006. – V. 17. – P. 386-390.

179. Liang, A. Synthesis and ring-opening polymerization of macrocyclic aromatic sulfide oligomers / A.Liang, K.Chen, Y.Meng, A.Hay // Polym Int. – 2004. – V. 53. – P. 1845–1850.

180. Wang, Y. Synthesis and characterization of poly(p-arylene sulfide

ketone/schiff base) copolymers / Y.Wang, G.Zhanga, M.Zhang, Y.Fan, B.Liu, J.Yang // Chinese Journal of Polymer Science. – 2012. – V. 30. – № 3. – P. 370-377.

181. Yan,G. High molecular weight poly(p-arylene sulfide ketone): synthesis and membrane-forming properties / G.Yan, Zh.Li, G.Zhang, H.Ren, Sh.Yuan, Y.Li, J.Yang // Journal Polymer Research. – 2016. – P. 1-9.

182. Chen, Ch. Synthesis and characterization of polyarylene sulfidesulfone/ketone amide / Ch.Chen, Ch.Liu, G.Zhang, J.Yang, Sh.Long // Frontiers Chemistry China. – 2009. – V. 4. – № 1. – P. 114-119.

183. Lakshmana, R.V. Synthesis and Characterization of Poly(ether sulfone) and Poly(ether sulfone ketone) Copolymers / V.Lakshmana Rao, P.U.Sabeena, M.Rama Rao, K.N.Ninan // Applied Polymer Science. – 1999. – V. 73. – P. 2113-2121.

184. Han, Y.-K. Synthesis and Characterization of Novel Aromatic Poly(ether sulfone ketones) / Y.-K.Han, S.D.Chi, Y.H.Kim, B.K.Park, J.-I.Jin // Macromolecules. – 1995. – № 28. – P. 916-921.

185. Venkatasubramanian, N. Synthesis, properties and potential applications of sulpho-pendent poly(arylene etherketone)s / N.Venkatasubramanian, D.R.Dean, G.E.Price, F.E.Arnold // High Perform. Polym. – 1997. – V. 9. – № 3. – P. 291-307.

186. Wang, F. Synthesis and characterization of poly(arylene ether ketone) (co)polymers containing sulfonate groups / F.Wang, T.Chen, J.Xu, T.Liu, H.Jiang, Y.Qi, S.Liu, X.Li // Polymer. – 2006. – V. 47. – № 11. – P. 4148-4153.

187. Wang, F. Synthesis of poly(ether ether ketone)with high content of sodium sulfonate groups and its membrane characteristics / F.Wang, J.Li, T.Chen, J.Xu, T.Liu // Polymer. – 1999. – V. 40. – № 3. – P. 795-799.

188. Li, X. Direct synthesis of sulfonatedpoly(ether ether ketone ketone)s (SPEEKs) proton exchange membranesfor fuel cell application/ X.Li, C.Zhao, H.Lu, Z.Wang, H.Na // Polymer. – 2005. – V. 46. – № 15. – P. 5820-5827.

189. Wen, H. Synthesis and Properties of Poly(aryl ether sulfone ether ketone ketone) (PESEKK) / H.Wen, C.Song, Y.Tong, L.Chen, X.Liu // Journal of Applied Polymer Science. – 2005. – V. 96. – P. 489- 493.
190. Wen, H. Synthesis and characterization of novel organosoluble poly(aryl ether ketone)s and poly(aryl ether ketone sulfone)s containing 1,4-naphthylene units/ H.Wen, P.Wang, S.Cheng, T.Yan, M.Cai // High Performance Polymers. – 2014. – P. 1-9.
191. Ahn, S. Anisotropic material properties of fused deposition modeling ABS / S.Ahn, M.Montero, D.Odell, S.Roundy, P.K.Wright // Rapid Prototyping Journal. – 2003. – № 8. – P. 248–257.
192. Ghita, O. High Temperature Laser Sintering (HT-LS): An investigation into mechanical properties and shrinkage characteristics of Poly (Ether Ketone) (PEK) structures / O.Ghita, E.James, R.Davies, S.Berretta, B.Singh, S.Flint, K.E.Evans // Materials and Design. – 2014. – V. 61. – P. 124-132.
193. Schmidt, M. Selective laser sintering of PEEK. / M.Schmidt, D.Pohle, T.Rechtenwald // CIRP Annals-Manufacturing Technology. – 2007. – V. 56. – № 1. – P. 205-208.
194. Ghita, O.R. Physico-chemical behaviour of poly (ether ketone) (PEK) in high temperature laser sintering (HT-LS) / O.R.Ghita, E.James, R.Trimble, K.E.Evans // Journal Mater Process Technol. – 2014. – V. 214. – P. 969-978.
195. Pohle, D. Processing of Three-Dimensional Laser Sintered Polyetheretherketone Composites and Testing of Osteoblast Proliferation in vitro / D.Pohle, S.Ponader, T.Rechtenwald, M.Schmidt, K.A.Schlegel, H.Muñstedt, F.W.Neukam, E.Nkenke, C.Wilmowsky // Macromol. Symp. – 2007. – V. 253. – P. 65-70.
196. Leon, A. High performance polymer nanocomposites for additive manufacturing application / A.Leon, Q.Chen, N.B.Palaganas, J.O.Palaganas, J.Manapat, R.C.Advincula // Reactive and functional polymers. – 2015. – V. 103. – P. 141-155.
197. Kroll, E. Enhancing aerospace engineering students' learning with 3Dprinting

wind-tunnel models / E.Kroll, D.Artzi // *Rapid Prototyping Journal*. – 2011. – № 17. – P. 393-402.

198. Kathy, C. Draper Additive manufacturing and characterization of ULTEM polymers and composites / K.C.Chuang, E.J.Grady, R.Draper // *NASA CAMX Conference Proceedings*. – 2015. – P. 1-15.

199. Huang, S.H. Additive manufacturing and its societal impact: a literature review / S.H.Huang, P.Liu, A.Mokasdar, L.Hou // *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. – 2013. – № 67. – V. 5-8. – P. 1191-1203.

200. Wang, X. 3D printing of polymer matrix composites / X.Wang, M.Jiang, Z.Zhou, J.Gou, D.Hui // *A review and prospective, Composites Part B*. – 2016. – V. 110. – P. 442-458.

201. Hwang, S. Thermo-mechanical Characterization of Metal/Polymer Composite Filaments and Printing Parameter Study for Fused Deposition Modeling in the 3D Printing Process / S.Hwang, E.I.Reyes, K.Moon, R.C.Rumpf, N.S.Kim // *Journal of Electronic Materials*. – 2015. – № 44. – V. 3. – P. 771-777.

202. Zhansitov, A.A. Development of technology of polysulfone production for 3D printing / Zh.I. Kurdanova, A.A. Zhansitov, S.Yu. Khashirova, A.S. Shabaev, A.L. Slonov, A.A. Khashirov, A.K. Mikitaev // *High Performance Polymers*. – 2017. – Vol. 29. – № 6. – P. 724-729.

203. Wang, X. Processing and characterization of helical carbon nanotube paper based thermoplastic nanocomposite films / X.Wang, F.Liang, Q.Yang, Z.Zhou, J.Gou // *Conference: CAMX 2014 – Composites and Advanced Materials Expo: Combined Strength. Unsurpassed Innovation*. – 2014. – P. 1-9.

204. Zhang, C. Introduction of a phenanthrene ring into poly(aryleneethers) via intramolecular cyclization of 2,2'-dibenzoylbiphenyl units / C.Zhang, Z.Wang // *Macromolecules*. – 1993. – V. 26. – № 13. – P. 3330-3335.

205. Wang, Z. Controlled Transformation of 2,2'-diacylbiphenyl unit to a phenanthrene ring in poly(arylene ether ketone) / Z.Wang, C.Zhang, F.Arnoux // *Macromolecules*. – 1994. – V. 27. – № 16. – P. 4415-4421.

206. Noiset, O. Surface modification of poly(aryl ether ether ketone) (PEEK) film by covalent coupling of amines and amino acids through a spacer arm / O.Noiset, Y.-J.Schneider, J.Marchand-Brynaert // *J. Polym. Sci. Part A.* – 1997. – V. 35. – № 17. – P. 3779-3790.
207. Henneuse-Boxus, C. Covalent attachment of fluorescence probes on the PEEK-OH film surface / C.Henneuse-Boxus, A.De Ro, P.Bertrand, J.Marchand-Brynaert // *Polymer.* – 2000. – V. 41. – № 7. – P. 2339-2348.
208. Бюллер, К.У. Тепло- и термостойкие полимеры. / Пер с англ. Под ред. Я.С. Выгодского. – М.: Химия, 1984. – 1056 С.
209. Zhansitov, A.A. Development of technology of polysulfone production for 3D printing. / A.A.Zhansitov, S.Y.Khashirova // *High Performance Polymers.* – 2017. – V. 29. – № 6. – P. 724-729.
210. Wang, X. 3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective / X.Wang, M.Jiang, Z.Zhou, J.Gou, D.Hui // *A review and prospective, Composites. Part B.* – 2016. – V. 110. – P. 442-458.
211. Berretta, S. Polymer viscosity, particle coalescence and mechanical performance in high-temperature laser sintering / S.Berretta, O.Ghita, K.E.Evans // *Europ. Polymer J.* – 2014. – V. 59. – P. 218-229.
212. Zarringhalam, H. Effects of processing on microstructure and properties of SLS Nylon 12 / H.Zarringhalam, N.Hopkinson, N.F.Kamperman, J.J.Vlieger // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2006. – V. 435-436. – P. 172-180.
213. Goodridge, R.D. Effect of long-term ageing on the tensile properties of a polyamide 12 laser sintering material / R.D.Goodridge, R.J.M.Hague, C.J.Tuck // *Polymer Testing.* – 2010. – V. 29. – № 4. – P. 483-93.
214. Goodridge, R.D. Laser sintering of polyamides and other polymers / R.D.Goodridge, C.J.Tuck, R.J.M.Hague // *Prog. Mater. Sci.* – 2012. – V.57. – № 2. – P. 229-267.
215. Athreya S. R., Kalaitzidou K., Das S. Mechanical and microstructural properties of nylon-12/carbon black composites: selective laser sintering versus melt

compounding and injection molding // *Compos. Sci. Technol.* – 2011. – V.71. – № 4. – P. 506-510.

216. Nazarov, A. High-Temperature Polymer Materials with the Alignment Control System of Layer Deposition / A.Nazarov, I.Skornyakov, I.Shishkovsky // *Machines.* – 2018. – V. 6. – № 1. – P. 1-17.

217. Olinek, J. Experimental study on the flow and deposition of powder particles in rotational molding / J.Olinek, C.Anand, C.T.Bellehumeur // *Polymer Eng. Sci.* 2005. – V.45. – № 1. – P.62-73.

218. Tan, K. Selective laser sintering of biocompatible polymers for applications in tissue engineering / K.Tan, C.Chua, K.Leong // *Biomed. Mater. Eng.* – 2005. – V. 15. – P. 113-124.

219. Schmidt, M. Selective laser sintering of PEEK / M.Schmidt, D.Pohle T.Rechtenwald // *CIRP Ann. Manuf. Technol.* – 2007. – V. 56. – P. 205-208.

220. Chavan, S.A. Review of effect of process parameters on mechanical properties of 3D printed components. / S.A.Chavan, M.A.Anwar, B.R.Shaha // In *Proceedings of the 6th International Conference on Recent Development in Engineering Science, Humanities and Management.* – 2017. – P. 461-466.

221. Bala, A.S. Elements and materials improve the FDM products: A review / A.S.Bala, S.B.Wahab, M.B.Ahmad // *Adv. Eng. Forum.* – 2016. – V. 16. – P. 33-51.

222. Wu, W. Manufacture and thermal deformation analysis of semicrystalline polymer polyether ether ketone by 3D printing / W.Wu, P.Geng, J.Zhao, Y.Zhang, D.Rosen, H.Zhang // *Mater. Res. Innov.* – 2014. – V. 18. – P. 5-12.

223. Wu, W. Influence of Layer Thickness and Raster Angle on the Mechanical Properties of 3D-Printed PEEK and a Comparative Mechanical Study between PEEK and ABS / W.Wu, P.Geng, G.Li, D.Zhao, H.Zhang, J.Zhao // *Materials.* – 2015. – V. 8. – P. 5834-5846.

224. Mohammad, V. Extrusion-based additive manufacturing of PEEK for biomedical applications / V.Mohammad, S.Yang // *Virtual Phys. Prototyp.* – 2015. –

V. 10. – P. 1-13.

225. Yang, C. Influence of thermal processing conditions in 3D printing on the crystallinity and mechanical properties of PEEK material / C.Yang, X.Tian, D.Li, Y.Cao, F.Zhao, C.Shi // J. Mater. Process. Technol. – 2017. – V. 248. – P. 1-7.

226. Gianluca, C. Engineering thermoplastics for additive manufacturing: A critical perspective with experimental evidence to support functional applications / C.Gianluca, L.Alberta, D.Barbara, L.Alessio, R.Giuseppe, F.Silvia // J. Appl. Biomater. Funct. Mater. – 2017. – V. 15. – 10–18.

227. Wu, W. Influence of layer thickness, raster angle, deformation temperature and recovery temperature on the shape-memory effect of 3D-printed polylactic acid samples / W.Wu, W.Ye, Z.Wu, P.Geng, Y.Wang, J.Zhao, // Materials. – 2017. – V. 10. – P. 970-975.

228. Deng, X. Mechanical Properties Optimization of Poly-Ether-Ether-Ketone via Fused Deposition Modeling / X.Deng, Zh.Zeng, B.Peng, Sh.Yan, W.Ke // Materials. – 2018. – V. 11. – № 216. – P. 1-11.

229. Wu, W. Influence of Layer Thickness and Raster Angle on the Mechanical Properties of 3D-Printed PEEK and a Comparative Mechanical Study between PEEK and ABS / W.Wu, P.Geng, G.Li, D.Zhao, H.Zhang, J.Zhao // Materials. – 2015. – V. 8. – P. 5834-5846.

230. Mohammad, V. Extrusion-based additive manufacturing of PEEK for biomedical applications / V.Mohammad, S.Yang // Virtual Phys. Prototyp. – 2015. – V. 10. – P. 1-13.

231. Berretta, S. Morphology of polymeric powders in Laser Sintering (LS): from Polyamide to new PEEK powders / S. Berretta // European Polymer Journal. – 2014. – V. 59. – P. 218–229.

232. Goodridge, R.D. Laser sintering of polyamides and other polymers / R.D.Goodridge, C.J.Tuck, R.J.M.Hague // Progress in Materials Science. – 2012. – V. 57. – № 2.– P. 229-267.

233. Ho, H.C. Effects of energy density on morphology and properties of selective

- laser sintered polycarbonate / H.C.Ho, I.Gibson, W.L.Cheung // Journal of Materials Processing Technology. – 1999. – V. 89–90. – P. 204-210.
234. Vasquez, M. Methods for quantifying the stable sintering region in laser sintered polyamide-12 / M.Vasquez, B.Haworth, N.Hopkinson // Polymer Engineering & Science. – 2013. – V. 53. – № 6. – P. 1230-1240.
235. Gibson, I. Material properties and fabrication parameters in selective laser sintering process / I.Gibson, D.P.Shi // Rapid prototyping journal. – 1997. – V. 3. – № 4. – P. 129-136.
236. Berretta, S. Process ability of PEEK, a new polymer for High Temperature Laser Sintering (HT-LS) / S.Berretta, K.E.Evans, O.Ghita // Virtual Phys. Prototyp. – 2015. – V. 10. – P. 1-13.
237. Gibson, I. Material properties and fabrication parameters in selective laser sintering process / I.Gibson, D.P.Shi // Rapid prototyping journal. – 1997. – V. 3. – № 4. – P. 129-136.
238. Caulfield, B. Dependence of mechanical properties of polyamide components on build parameters in the SLS process / B. Caulfield, P.E.McHugh, S.Lohfeld // Journal of Materials Processing Technology. – 2007. – V. 182. – № 1–3. – P. 477-488.
239. Vasquez, M. Methods for quantifying the stable sintering region in laser sintered polyamide-12 / M.Vasquez, B.Haworth, N.Hopkinson // Polymer Engineering & Science. – 2013. – V. 53. – № 6. – P. 1230-1240.
240. Шаббаев, А.С. Новый метод исследования термической деструкции полисульфонов / А.С.Шаббаев, Ж.И.Курданова, А.А.Жанситов, С.Ю.Хаширова, А.К.Микитаев // Высокомолек. соед. Б. – 2017. – Т. 59. – № 2. – С. 168-176.
241. Day, M. Thermal degradation of poly(aryl-ether-ether-ketone) (PEEK) as monitored by pyrolysis-GC/MS AND TG/MS / M.Day, J.D.Cooney, D.M.Wiles // Journal of analytical and applied pyrolysis. – 1990. – V. 18. – P. 163-173.
242. Montaodo, G. Primary thermal degradation processes of poly(ether/keton) and poly(ether keton)/poly(ether-sulfone) copolymers investigated by direct pyrolysis-

mass spectrometry / G.Montaodo, C.Puglisi, F.Samperidi // *Macromol. Chem. Phys.* – 1994. – P. 1241-1256.

243. Tsai, C.J. A Study of thermal degradation of poli(aryl-ether-ether-ke-ton) using stepwise pyrolysis/gas-chromatography/mass spectrometry / C.J.Tsai, L.H.Perng, Y.C.Ling. // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* – 1997. – V. 11. – P. 1987-1995.