

УДК 541(24+64)

# ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ НА НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИАРИЛЕНЭФИРКЕТОНА, ПОЛУЧЕННОГО РЕАКЦИЕЙ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

© 1997 г. 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**

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук  
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

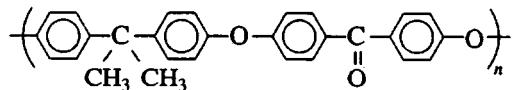
Поступила в редакцию 09.07.96 г.  
Принята в печать 26.09.96 г.

Исследовано влияние молекулярной массы на теплостойкость, предельные прочностные, релаксационные и реологические свойства полиариленэфиркетона, полученного реакцией 4,4'-дифторбензофенона с 2,2-бис-(4'-гидроксифенил)пропаном. Начиная с  $\bar{M}_w = (40–60) \times 10^3$  большинство свойств практически перестают зависеть от  $\bar{M}_w$ , а вязкость расплава еще не столь высока, что обеспечивает возможность переработки полимера формированием из расплава. Найдено, что полимер хорошо формуется в монолитные изделия; полученные ненаполненные и наполненные (рубленым стекло- и углеволокном) материалы обладают высокой ударной вязкостью.

## ВВЕДЕНИЕ

Полиариленэфиркетоны (ПАЭК) занимают одно из ведущих мест среди перспективных конструкционных термопластов. ПАЭК синтезируют реакциями электрофильного и нуклеофильного замещения [1–9]. Широкое применение ПАЭК в различных областях техники [10–13] обусловлено их высокими термическими и механическими свойствами. Регулирование свойств этих полимеров во многом определяется умением регулировать их ММ, от которой существенно зависят механические свойства и температура размягчения. В настоящее время сведения о механических свойствах ПАЭК, не производимых в промышленности, явно недостаточны и систематически изучены лишь для одного полимера [14].

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния ММ на некоторые свойства ПАЭК, синтезированного реакцией нуклеофильного замещения активированного ароматического галоида и имеющего следующее химическое строение:



Ранее [15, 16] для этого полимера было исследовано влияние условий синтеза на ММ, что позволило получить необходимые для настоящей работы образцы с закономерно изменяющейся ММ.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПАЭК синтезировали поликонденсацией 4,4'-дифторбензофенона с 2,2-бис-(4'-гидроксифенил)пропаном в присутствии  $K_2CO_3$  в ДМАА по методике, подробно описанной в работах [15, 16]. ММ полимеров регулировали путем изменения соотношения мономеров, а также добавлением монофункционального реагента – 4-фторбензофенона. При расчете количества 4-фторбензофенона (1–10 мол. % на 1 моль бисфенола) соблюдали баланс между функциональными группами  $-OH$  и  $-F$ . Условия поликонденсации: концентрация мономеров 0.5 моля каждого из мономеров на 1 л растворителя, 30%-ный избыток  $K_2CO_3$ . Загрузку исходных реагентов и синтез осуществляли в токе аргона. После загрузки исходных реагентов температуру в масляной бане постепенно (~0.5 ч) увеличивали до 185°C. Продолжительность синтеза после завершения отгонки азеотропной смеси хлорбензол–вода составляет 6 ч. По окончании синтеза реакционную массу охлаждали и растворяли в хлороформе. Полученный раствор фильтровали от соли, промывали водой. Полимер высыпывали в этанол, промывали этанолом, водой, снова этанолом и сушили при постепенном повышении температуры от 60 до 140°C в течение 18 ч, затем при 150°C 22 ч.

Приведенную вязкость  $\eta_{sp}$  измеряли в хлороформе при 25°C;  $\bar{M}_w$  определяли методом ГПХ<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Измерения проведены И.В. Благодатских в лаборатории физической химии полимеров ИНЭОС РАН.

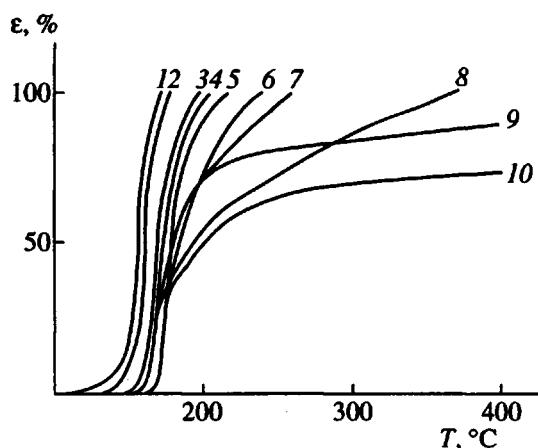


Рис. 1. Термомеханические кривые порошкообразных образцов ПАЭК с  $\eta_{\text{пр}} = 0.25$  (1), 0.30 (2), 0.42 (3), 0.53 (4), 0.61 (5), 0.75 (6), 1.07 (7), 1.23 (8), 1.67 (9) и 2.39 дЛ/г (10). Нагрузка 0.1 МПа, скорость нагревания 1.5 град/мин.

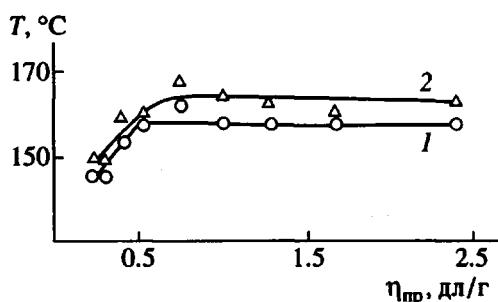


Рис. 2. Зависимость  $T_{\text{n.p}}$  (1) и  $T_{\text{p}^{15}}$  (2) от  $\eta_{\text{пр}}$  порошкообразных образцов ПАЭК.

Пленки полимеров получали методом полива раствора 0.5 г полимера в 10 мл хлороформа на подложку из целлофана. После испарения хлороформа пленки сушили по режиму сушки полимера, приведенную выше.

Термомеханические испытания полимеров проводили по методике [17].

Механические свойства пленок исследовали на динамометре типа "Поляни".

Монолитные образцы полимеров получали горячим прессованием, которое осуществляли по следующему режиму: нагревание пресс-формы со скоростью 20 град/мин до температуры прессования (170–260°C в зависимости от ММ), приложение давления 10 МПа, выдержка под давлением при 170–260°C 3–5 мин, принудительное охлаждение со скоростью 15–20 град/мин до температуры на 50–60°C ниже температуры прессования, сброс давления и дальнейшее охлаждение с той же скоростью до 50–60°C.

Для определения предельных прочностных свойств использовали прямоугольные образцы размером 10 × 15 × 4 мм (при испытании на удар и изгиб), 3 × 3 × 4.5 мм (при испытании на одноосное сжатие, скорость деформирования  $4.68 \times 10^{-2}$  мм/мин) и 4 × 4 × 6 мм (при релаксационных измерениях).

Испытания на удельную ударную вязкость и прочность при изгибе проводили на приборе "Динстест", а испытания на одноосное сжатие – на приборе для микромеханических испытаний образцов конструкции Дубова–Регеля. Измерения осуществляли при 25°C.

Для определения области механической работоспособности образцов полимера использовали методику [18].

Реологические свойства расплавов ПАЭК с различной ММ исследовали на капиллярном вискозиметре постоянного расхода при скорости сдвига  $5 \times (10^{-2}-10^1)$  с<sup>-1</sup> в диапазоне 190–330°C.

Реологические свойства расплавов ПАЭК, предназначенного для литья под давлением, изучали на вискозиметре "Gotffert" с использованием капилляра диаметром 2 и длиной 6 мм при скорости сдвига  $10 \text{ с}^{-1}$ , которая практически соответствует скорости сдвига в момент впрыскивания полимера при литье под давлением.

Переработку ПАЭК методом литья под давлением проводили следующим образом. Гранулирование полимера, получение композиций на его основе осуществляли в двухшnekовом экструдере-смесителе "Collin" (ФРГ) путем введения стеклонаполнителя НТГ-ВС или пучка углеродных волокон через зону дегазации экструдера в расплав полимера и их совмещения в расплаве. Скорость вращения шнеков при экструзии 80 об/мин, температура экструзии 270–330°C. Стандартные образцы из композиций полимеров получали на термопластавтомате "Battenfeld E-3KM 50/25" (ФРГ) при 330–340°C. Прочность при разрыве определяли на лопатках типа 5 по ГОСТ 11262-80; изгибающее напряжение при разрушении – на образцах размером 4 × 10 × 80 мм по ГОСТ 4648-71, удельную ударную вязкость – на образцах размером 4 × 6 × 50 мм по ГОСТ 4647-80.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены термомеханические кривые порошкообразного ПАЭК, а на рис. 2 представлена зависимость температуры начала размягчения<sup>2</sup>  $T_{\text{n.p}}$  и температуры, при которой наблюдается 15%-ная деформация образца  $T_{\text{p}^{15}}$ , от  $\eta_{\text{пр}}$ . Как видно, более заметное изменение  $T_{\text{n.p}}$  от

<sup>2</sup> За  $T_{\text{n.p}}$  принята температура, соответствующая точке пересечения касательных к ветвям термомеханической кривой в области начала течения.

145 до 155°C наблюдается при увеличении  $\eta_{\text{пр}}$  от 0.30 до 0.42 дл/г. Дальнейшее возрастание  $\eta_{\text{пр}}$  от 0.42 до 2.39 дл/г незначительно влияет на изменение  $T_{\text{н.р.}}$  (от 155 до 160°C). Однако в диапазоне  $\eta_{\text{пр}} = 0.42-2.39$  дл/г изменяется ход термомеханических кривых при больших деформациях в области повышенных температур. При этом с  $\eta_{\text{пр}} = 0.61$  до 1.07 дл/г наблюдается медленное, а затем ( $\eta_{\text{пр}} = 1.23-2.39$  дл/г) резкое изменение хода термомеханических кривых, связанное, по-видимому, с нарастанием вязкости расплава (результаты исследования вязкости расплава ПАЭК обсуждены ниже).

Особого внимания заслуживают термомеханические кривые образцов ПАЭК, не показывающие полного протекания. Это может быть вызвано высокой вязкостью расплава, поскольку при больших нагрузках (рис. 3) наблюдается полное или практически полное протекание образцов.

При высокой ММ ( $\bar{M}_w = 200-230 \times 10^3$ ) на термомеханической кривой имеется плато высокоэластичности. Вероятно, такая  $\bar{M}_w$  для данного полимера является той ММ, при которой увеличение  $T_{\text{н.р.}}$  окончательно прекращается и перед истинной текучестью полимер обнаруживает признаки высокоэластического состояния. Другими словами, величина  $\bar{M}_w = (200-230) \times 10^3$  соответствует механическому сегменту макромолекулы. Для подтверждения предположения, что деформация в области плато является высокоэластической, нами были проведены следующие эксперименты. Образец высокомолекулярного ПАЭК ( $\eta_{\text{пр}} = 2.39$  дл/г) в виде прозрачной монолитной таблетки получали прессованием при 260°C и использовали для термомеханического исследования при периодически меняющейся нагрузке. На начальной стадии эксперимента нагрузку в 100 г при диаметре пуансона 4 мм поддерживали постоянной вплоть до выхода деформации на плато (рис. 4). Сразу же следует заметить, что деформация в области плато составляет всего лишь 10% для монолитного образца по сравнению с 60% для порошкообразного ПАЭК (ср. рис. 1 и 4). После размягчения монолитного образца при 200°C начинали прикладывать дополнительную нагрузку в 100 г, при этом деформация быстро возрастила, но после снятия нагрузки столь же быстро возвращалась к практически исходной величине. Это свидетельствует об обратимости деформации, а величина модуля высокоэластичности, определенная как  $\Delta\sigma/\Delta\varepsilon$ , составила 1.14 МПа ( $\Delta\sigma$  – величина напряжения, вызванного дополнительной нагрузкой;  $\Delta\varepsilon$  – изменение деформации за счет дополнительной нагрузки).

Нами был проведен расчет ряда физических характеристик данного ПАЭК по ЭВМ-программе, разработанной Аскадским и Клинских. В ос-

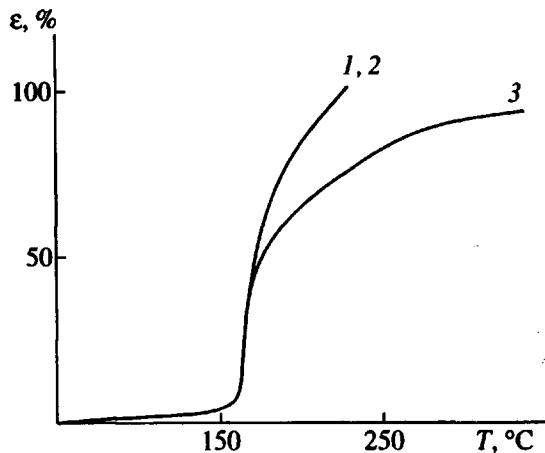


Рис. 3. Термомеханические кривые порошкообразных образцов ПАЭК с  $\eta_{\text{пр}} = 1.07$  (1), 1.23 (2) и 2.39 дл/г (3). Нагрузка 1.0 МПа, скорость нагревания 1.5 град/мин.

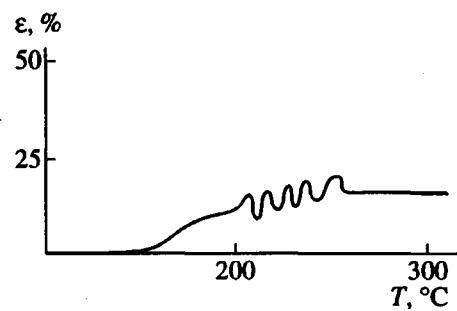


Рис. 4. Термомеханическая кривая монолитного образца ПАЭК с  $\eta_{\text{пр}} = 2.39$  дл/г, определенная в условиях периодически меняющейся нагрузки. Скорость нагревания 1.5 град/мин.

нову этой программы положен подход, обобщенный в монографиях [19, 20]. Результаты расчета представлены в табл. 1; там же приведены экспериментальные данные для ряда характеристик. Обращает на себя внимание тот факт, что, согласно расчету, степень полимеризации, механического сегмента макромолекулы ПАЭК составляет 563, что соответствует  $\bar{M}_w = 230 \times 10^3$ . Эта величина совпадает со значением  $\bar{M}_w$  ПАЭК с  $\eta_{\text{пр}} = 2.39$  дл/г, т.е. такой ММ, при которой появляются признаки высокоэластичности.

В табл. 2 и 3 приведены механические свойства пленок и прессованных образцов ПАЭК с различной ММ.

Как видно из представленных данных (табл. 2), ПАЭК с  $\eta_{\text{пр}} = 0.25-0.30$  дл/г образует хрупкие пленки. В диапазоне  $\eta_{\text{пр}} = 0.42-0.75$  дл/г прочность в момент разрыва, рассчитанная на истинное сечение образца  $\bar{\sigma}_{\text{ист}}$  имеет некоторую тенденцию к

Таблица 1. Физические характеристики монолитных образцов ПАЭК

Показатель	Расчет	Эксперимент
ММ	406	406
Мольный объем, см <sup>3</sup> /моль	344	—
Ван-дер-ваальсовый объем, нм <sup>3</sup>	3.89 × 10 <sup>5</sup>	—
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1183	1195
Параметр растворимости, Дж <sup>0.5</sup> /см <sup>1.5</sup>	19.4	—
Поверхностное натяжение, мДж/м <sup>2</sup>	33.1	—
Диэлектрическая проницаемость	2.84	—
Показатель преломления	1.60	—
Оптическая чувствительность, Б	99.5	—
Температура стеклования, °С	162	160
Температура начала интенсивной деструкции в инертной среде, °С	497	490
Коэффициент объемного расширения, К <sup>-1</sup>		
в твердом состоянии	2.21 × 10 <sup>-4</sup>	—
в жидком состоянии	2.54 × 10 <sup>-4</sup>	—
Теплоемкость при 25°C, Дж/моль град		
в твердом состоянии	476	—
в жидком состоянии	640	—
Полная энергия межмолекулярного взаимодействия $E$ , кДж/моль	422	—
Мольная рефракция, см <sup>3</sup> /моль	118	—
Поляризуемость, см <sup>3</sup> /моль	131	—
Энергия когезии $E_{\text{ког}}$ , Дж/моль	8.8 × 10 <sup>5</sup>	—

увеличению, в то время как относительное удлинение при разрыве  $\bar{\epsilon}_p$  существенно возрастает при повышении  $\eta_{\text{пр}}$  от 0.42 до 0.53 дL/g, а при дальнейшем росте  $\eta_{\text{пр}}$  остается постоянным. Таким образом, начиная с  $\eta_{\text{пр}} = 0.75$  дL/g ( $\bar{M}_w = 40 \times 10^3$ ) свойства пленок ПАЭК практически не зависят от изменения  $\bar{M}_w$  в исследованном диапазоне.

Таблица 2. Зависимость механических свойств пленок ПАЭК от  $\bar{M}_w$  и  $\eta_{\text{пр}}$ 

$\eta_{\text{пр}}$ , дL/g	$\bar{M}_w \times 10^{-3}$	$\bar{\sigma}_0$	$\bar{\sigma}_p$	$\bar{\epsilon}_0$ , %	$\bar{\epsilon}_p$ , %	$\bar{\sigma}_{\text{нст}}$	$\bar{E} \times 10^{-3}$		
								МПа	
0.42	—	65	55	5.20	58	—	1.70		
0.53	24	70	80	5.20	214	190	1.80		
0.61	28	60	80	6.00	188	155	1.60		
0.75	40	60	95	4.60	240	200	1.60		
1.07	70	60	80	6.00	200	145	1.40		
1.23	80	60	90	5.00	240	160	1.80		
1.67	112	70	95	6.30	220	180	1.60		
2.27	222	60	80	6.00	180	150	1.50		
2.39	230	70	95	5.30	240	195	1.90		

Для прессованных образцов ПАЭК (табл. 3) начиная с  $\eta_{\text{пр}} = 0.53$  дL/g ( $\bar{M}_w = 24 \times 10^3$ ) удельная ударная вязкость  $\bar{A}$  становится высокой (более 90–100 кДж/м<sup>2</sup>) и образцы без надреза не разрушаются на имеющемся оборудовании. Прочность при изгибе  $\bar{\sigma}_{\text{изг}}$  заметно увеличивается с ростом  $\eta_{\text{пр}}$  от 0.42 до 0.61 дL/g (увеличение составляет

Таблица 3. Зависимость механических свойств прессованных образцов ПАЭК от  $\bar{M}_w$  и  $\eta_{\text{пр}}$ 

$\eta_{\text{пр}}$ , дL/g	$\bar{M}_w \times 10^{-3}$	$\bar{A}$ , кДж/м <sup>2</sup>	$\bar{\sigma}_{\text{изг}}$	$\bar{\sigma}_0$	$\bar{\sigma}_y$	$\bar{E}_{\text{ск}} \times 10^{-3}$ , МПа		
							МПа	
0.42	—	15	100	52	45	1.07		
0.53	24	н/р	130	75	65	1.67		
0.61	28	н/р	150	60	56	1.64		
0.75	40	н/р	126	66	60	1.66		
1.07	70	н/р	110	73	66	1.68		
1.67	112	н/р	109	75	65	1.70		
2.27	222	н/р	115	68	64	1.90		

Примечание. Н/р – образцы полимера не разрушаются без надреза ( $\bar{A} > 90$ –100 кДж/м<sup>2</sup>).

50%). С дальнейшим повышением приведенной вязкости  $\bar{\eta}_{\text{изг}}$  несколько понижается, что в ряде случаев наблюдается для частично кристаллических полимеров. Испытания образцов полимера на сжатие показали, что предел вынужденной эластичности  $\bar{\sigma}_0$  и предел упругости  $\bar{\sigma}_y$  начиная с  $\eta_{\text{пр}} = 0.53 \text{ дL/g}$  не зависят от величины  $\eta_{\text{пр}}$ . Модуль при сжатии  $E_{\text{сж}}$  существенно увеличивается с ростом  $\eta_{\text{пр}}$  от 0.42 до 0.53 дL/g и при дальнейшем повышении  $\eta_{\text{пр}}$  практически не изменяется.

Исследования релаксации напряжения при переменной температуре в широком ее диапазоне позволили определить области механической работоспособности ПАЭК. Ход релаксационных кривых ПАЭК с  $\eta_{\text{пр}} = 0.42-2.27 \text{ дL/g}$  является следующим: после прохождения максимума напряжение быстро релаксирует до нуля при температуре на 10–20°C выше  $T_{\text{н.р.}}$ , определенной из термомеханических кривых. В зависимости от  $\eta_{\text{пр}}$  полимеров кривая, ограничивающая область механической работоспособности (рис. 5), перемещается в диапазоне 140–160°C.

Были проведены исследования реологических свойств расплава образцов ПАЭК с различной ММ. Данные табл. 4 свидетельствуют о постепенном увеличении начальной вязкости  $\eta_0$  расплава образцов ПАЭК при увеличении  $\eta_{\text{пр}}$  от 0.30 до 1.67 дL/g при любом заданном значении температуры в диапазоне 190–330°C. Зависимость  $\lg \eta_0$  от обратной абсолютной температуры (рис. 6) имеет нелинейный характер. По тангенсу угла наклона спрямленных кривых этой зависимости в интервале 200–265°C была рассчитана энергия активации вязкого течения расплавов ПАЭК, которая составляет 110–130 кДж/моль. Такое значение энергии активации является характерным для ароматических полимеров. На рис. 7 представлена зависимость  $\lg \eta_0$  от  $\lg \bar{M}_w$  в области 190–330°C. Известно, что для полимеров с высокой ММ справедливо следующее уравнение [21]:

$$\lg \eta_0 = 3.4 \lg \bar{M}_w + A,$$

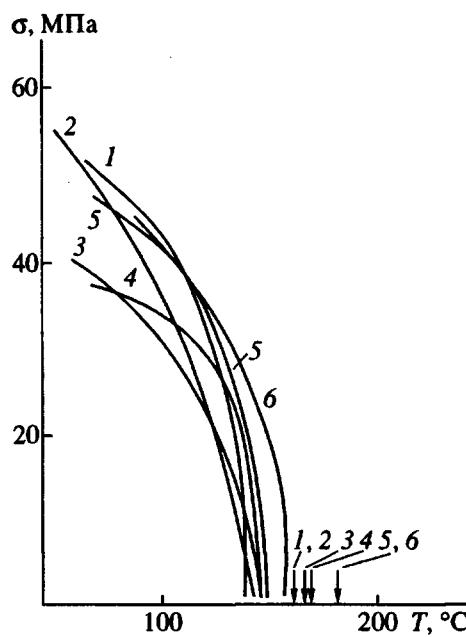


Рис. 5. Кривые, ограничивающие области механической работоспособности монолитных образцов ПАЭК с  $\eta_{\text{пр}} = 0.42$  (1), 0.53 (2), 0.61 (3), 0.75 (4), 1.67 (5) и 2.27 дL/g (6). Стрелки указывают  $T_{\text{н.р.}}$ .

где  $A$  – эмпирическая постоянная, не зависящая от  $\bar{M}_w$ .

Как видно из рис. 7 тангенс угла наклона кривой для  $\bar{M}_w > 10 \times 10^3$  близок к 3.4, а для  $\bar{M}_w = 10 \times 10^3$  зависимость нелинейна и угловой коэффициент уменьшается. Таким образом, ПАЭК с  $\bar{M}_w > 24 \times 10^3$  обладают всеми типичными признаками полимеров и могут быть успешно переработаны литьем под давлением. Более подробные реологические исследования образцов ПАЭК с  $\eta_{\text{пр}} = 0.75 \text{ дL/g}$  ( $\bar{M}_w = 40 \times 10^3$ ), полученных в укрупненном масштабе, показали, что эффективная вязкость  $\eta_{\text{эфф}}$  этого полимера при 325–330°C составляет  $(2.27-2.80) \times 10^3 \text{ Па с}$ . Численное значение  $\eta_{\text{эфф}}$

Таблица 4. Влияние ММ на  $\eta_0$  расплава образцов ПАЭК при температуре реологических исследований

$\eta_{\text{пр}}, \text{дL/g}$	$\bar{M}_w \times 10^{-3}$	Значения $\eta_0$ (Па с) при различной температуре						
		190°C	200°C	225°C	245°C	265°C	300°C	330°C
0.30	10	$5.0 \times 10^4$	$1.8 \times 10^4$	$3.1 \times 10^4$	–	–	–	–
0.53	24	$6.0 \times 10^5$	$1.1 \times 10^5$	$2.0 \times 10^4$	$7.0 \times 10^3$	$2.8 \times 10^3$	–	–
0.62	28	$1.0 \times 10^6$	$1.9 \times 10^5$	$3.4 \times 10^4$	$1.2 \times 10^4$	$4.7 \times 10^3$	$1.7 \times 10^3$	–
0.88	55	$6.0 \times 10^6$	$1.9 \times 10^6$	$3.8 \times 10^5$	$1.0 \times 10^5$	$5.0 \times 10^4$	$1.8 \times 10^4$	–
1.07	70	$1.0 \times 10^7$	$3.9 \times 10^6$	$7.1 \times 10^5$	$1.5 \times 10^5$	$1.0 \times 10^5$	$3.5 \times 10^4$	$1.7 \times 10^4$
1.67	112	–	$2.2 \times 10^7$	$4.4 \times 10^6$	$1.8 \times 10^6$	$6.0 \times 10^5$	$2.0 \times 10^5$	$1.0 \times 10^5$

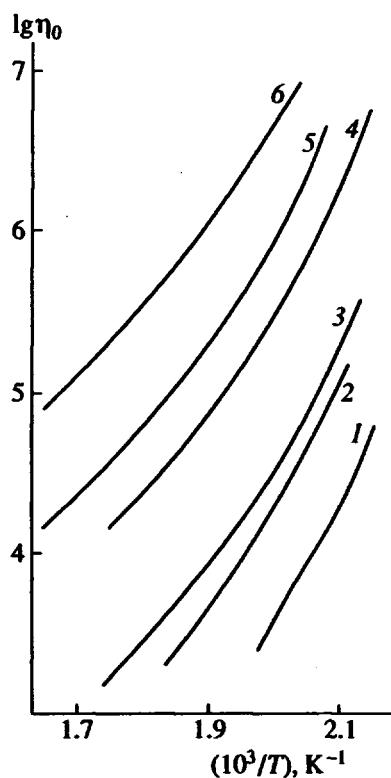


Рис. 6. Зависимость  $\lg \eta_0$  расплава образцов ПАЭК с различной ММ от обратной абсолютной температуры.  $\bar{M}_w \times 10^{-3} = 10$  (1), 24 (2), 28 (3), 55 (4), 70 (5) и 112 (6).

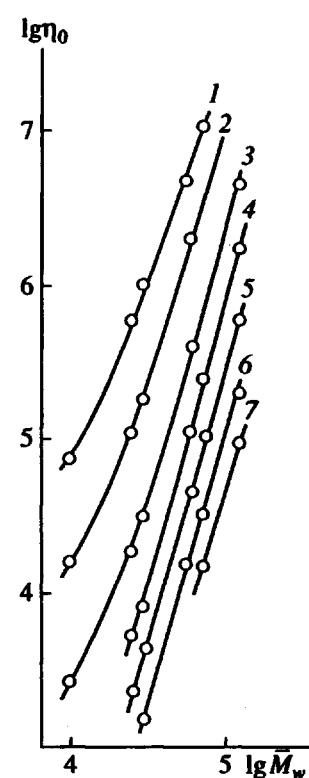


Рис. 7. Зависимость  $\lg \eta_0$  расплава образцов ПАЭК от  $\lg \bar{M}_w$  при  $T = 190$  (1), 200 (2), 225 (3), 245 (4), 265 (5), 300 (6) и 330°C (7).

находится на уровне промышленно перерабатываемых литьем под давлением термопластов, таких как полиэтилен, поликарбонат, полиамииды и т.д. Следует отметить, что термостабильность расплава ПАЭК, которая определяется как период времени, в течение которого  $\eta_{3\phi}$  изменяется не более чем на 15%, составляет 15–20 мин (при 325–330°C), что обеспечивает возможность переработки этого полимера на литьевых машинах серийного производства без особых ограничений даже без введения специальных стабилизаторов.

Предварительная оценка механических и реологических свойств синтезированных ПАЭК позволила выбрать диапазон ММ полимеров  $(40-60) \times 10^3$ , необходимый для получения изделий на их основе. Из ПАЭК с такой  $\bar{M}_w$ , синтезированного в укрупненных количествах, методом литья под давление были получены образцы ненаполненных и наполненных материалов с высокими механическими свойствами, приведенными в табл. 5. Особое внимание следует обратить на высокую удель-

Таблица 5. Некоторые механические свойства ненаполненных и наполненных образцов ПАЭК ( $\eta_{np} = 0.7-0.8$  дL/g,  $\bar{M}_w = (40-60) \times 10^3$ ), полученных литьем под давлением

Материал на основе ПАЭК	$\bar{A}, \text{ кДж/м}^2$		$\bar{\sigma}_{izg}$	$\bar{\sigma}_p$	$\bar{E}_{izg} \times 10^{-3}, \text{ МПа}$
	без надреза	с надрезом	МПа		
Ненаполненный	н/р*	29	78**	68	2.9
Наполненный стекловолокном	26	—	173	97	6.4
Наполненный углеволокном	12	—	141	54	9.0

\* Образцы полимера не разрушаются без надреза ( $\bar{A} > 90-100$  кДж/м<sup>2</sup>).

\*\* При изгибе на 3/2 высоты образца.

ную ударную вязкость ненаполненного ПАЭК. По этому показателю он превосходит такой известный полимер, как поликарбонат.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Johnson R.N., Farnham A.G., Clendinning R.A., Hale W.F., Merriam C.N. // *J. Polym. Sci. A-1*. 1967. V. 5. № 9. P. 2375.
2. Hay A.S. // *Adv. Polym. Sci.* 1967. V. 4. № 4. P. 496.
3. Rose J.B. // *Chem. and Ind.* 1968. № 15. P. 461.
4. Maiti S., Mandal B.K. // *Progr. Polym. Sci.* 1986. V. 12. P. 111.
5. Mullins M.J., Woo E.P. // *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1987. V. 27. № 2. P. 313.
6. Виноградова С.В., Коршак В.В., Салазкин С.Н., Кульков А.А. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 12. С. 2545.
7. Коршак В.В., Виноградова С.В., Салазкин С.Н., Кульков А.А. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 208. № 2. С. 360.
8. Гилева Н.Г., Золотухин М.Г., Салазкин С.Н., Райков С.Р., Херхольд Х.-Х., Раабе Д. // *Acta Polymerica*. 1984. В. 35. № 4. S. 282.
9. Гилева Н.Г., Золотухин М.Г., Салазкин С.Н., Султанова В.В., Херхольд Х.-Х., Раабе Д. // *Acta Polymerica*. 1988. В. 39. № 8. S. 452.
10. Plast. Technol. 1981. V. 27. № 3. P. 33.
11. Rigby R.B. // *Polymer News*. 1984. V. 9. № 11. P. 325.
12. Goto Yoshihisa // *Kogyo Zairyo, Eng. Mater.* 1985. V. 33. № 1. P. 80.
13. Plastverarbeiter. 1991. V. 42. № 2. P. 70.
14. Jensen B.J., Hergenrother P.M. // *High Performance Polymers*. 1989. V. 1. № 1. P. 31.
15. Шапошникова В.В., Салазкин С.Н., Сергеев В.А., Благодатских И.В., Дубровина Л.В., Сакунц А.А., Павлова С.-С.А. М., 1992. 28 с. – Деп. в ВИНТИИ 29.12.92, № 3700.
16. Шапошникова В.В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС РАН, 1993.
17. Цетлин Б.Л., Гаврилов В.И., Великовская Н.А., Кочкин В.В. // Завод. лаб. 1956. Т. 22. № 3. С. 352.
18. Слонимский Г.Л., Аскадский А.А. // *Механика полимеров*. 1965. № 1. С. 36.
19. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. *Химическое строение и физические свойства полимеров*. М.: Химия, 1983.
20. Askadskii A.A. *Physical Properties of Polymers*. Langhorne: Gordon and Breach Publishers, 1996. P. 336.
21. Van-Krevelen D.B. *Свойства и химическое строение полимеров*. М.: Химия, 1976. С. 263.

### Effect of Molecular Mass on Properties of Poly(arylene ether ketone) Produced by Nucleophilic Substitution

V. V. Shaposhnikova, A. A. Askadskii, S. N. Salazkin, **V. A. Sergeev**, A. V. Samoryadov,  
A. P. Krasnov, K. A. Bychko, V. V. Kazantseva, and B. S. Lioznov

*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,  
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia*

**Abstract**—The effect of molecular mass on the thermal stability, ultimate strength, and relaxation and rheological properties of poly(arylene ether ketone) produced by the reaction of 4,4'-difluorobenzophenone with 2,2-bis(4'-hydroxyphenyl)propane was studied. At molecular masses exceeding  $\bar{M}_w = (40-60) \times 10^3$ , the majority of the properties are virtually independent of  $\bar{M}_w$ , whereas melt viscosity still remains moderate, thus the polymer can be processed by molding from melt. It was found that the polymer can be easily processed to monolithic items; the polymeric materials, both unfilled and filled (with glass or carbon short fibers), have high impact strength.