

УДК 541.64.542.954

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА И СВОЙСТВА КАРДОВЫХ ПОЛИАРИЛЕНЭФИРКЕТОНОВ

© 1999 г. В. В. Шапошникова, С. Н. Салазкин, К. И. Донецкий,
Г. В. Горшков, А. А. Аскадский, К. А. Бычко, В. В. Казанцева,
А. В. Саморядов, А. П. Краснов, Б. С. Лиознов, О. В. Афоничева,
Н. А. Светлова, А. С. Коган, А. С. Ткаченко

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

Поступила в редакцию 21.05.98 г.

Принята в печать 26.08.98 г.

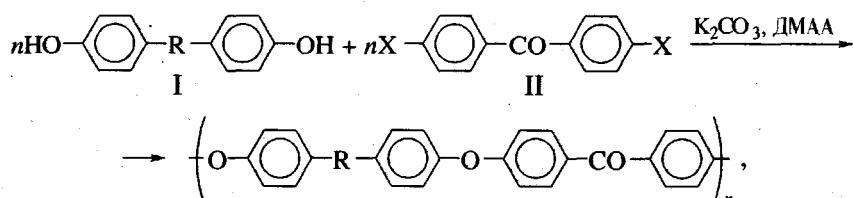
Исследовано влияние условий поликонденсации и химического строения кардовых бисфенолов на ММ полиариленэфиркетонов, полученных реакцией 4,4'-дифторбензофенона (4,4'-дихлорбензофенона) с фенолфталеином, анилидом фенолфталеина, фенолфлуореном, фенолантроном. Найдены оптимальные условия для получения высокомолекулярных полимеров и показана возможность регулирования их молекулярной массы (M_w от 1×10^4 до 1×10^5 и более). Исследовано влияние ММ и химического строения полимеров на теплостойкость, предельные прочностные, релаксационные и реологические свойства полимеров. Найдено, что полученные ненаполненные и наполненные (рубленым стекло- и углеволокном) материалы имеют уникально высокий показатель ударной вязкости.

ВВЕДЕНИЕ

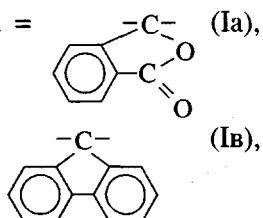
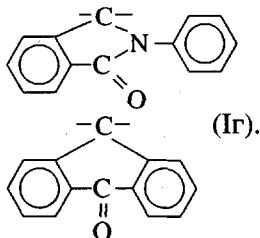
Полиариленэфиркетоны (ПАЭК) относятся к числу наиболее перспективных конструкционных термопластов. Высокая термо-, тепло- и хемостойкость, уникальные физико-механические и электрофизические свойства, способность ПАЭК выдерживать высокие механические нагрузки при повышенных температурах обеспечивают их широкое применение в различных областях техники [1–4]. По сравнению с другими полимерами этого класса (например, с полимерами PEEK и PEK, производимыми фирмой ICI, Великобритания), кардовые ПАЭК обладают более высокими температурами стеклования [5, 6] и поэтому выдерживают большие механические нагрузки при более высоких температурах [7]. ПАЭК синтезируют реакциями электрофильтного и нуклеофильного замещения [5–14]. В настоящее время остается актуальным изучение основных закономерностей процесса поликонденсации и влияния ММ на свойства полимеров. Исследованные ранее нами закономерности синтеза

ПАЭК на основе 4,4'-дифторбензофенона и бисфенола А [15, 16] позволили установить оптимальные условия синтеза полимеров с заданной ММ, методы регулирования ММ и оценить влияние ММ на свойства ПАЭК [17]. Ввиду отсутствия в литературе данных о влиянии условий синтеза кардовых ПАЭК на их ММ и свойства, а также учитывая перспективность этих полимеров, мы считали целесообразным исследовать особенности синтеза и установить влияние химического строения и ММ на свойства этих полимеров.

В настоящей статье представлены результаты исследования основных закономерностей синтеза кардовых ПАЭК реакцией нуклеофильного замещения активированного ароматического галогена и влияния ММ на некоторые свойства синтезированных полимеров. Выбор приведенной вязкости η_{sp} в качестве показателя изменения ММ обусловлен симбатным характером изменения значений η_{sp} и M_w , установленным ранее [15, 16]. Синтез ПАЭК осуществляли по следующей схеме:



где $X = F$ (IIa) и Cl (IIb); $R =$



(Ia),
(Ib),
(Ic),
(Id).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3,3-Бис-(4'-гидроксифенил)фталид (фенолфталеин) (Ia) квалификации “фармакопейный” (произведен Московским алкалоидным заводом) с $T_{пл} = 260.5\text{--}261.0^{\circ}\text{C}$ сушили при 120°C в течение 4 ч.

2-Фенил-3,3-бис-(4'-гидроксифенил)фталимин (анилид фенолфталеина) (Ib) с $T_{пл} = 289.0\text{--}290.0^{\circ}\text{C}$, **9,9-бис-(4'-гидроксифенил)-флуорен** (фенолфлуорен) (Ib) с $T_{пл} = 225.0\text{--}225.5^{\circ}\text{C}$, **9,9-бис-(4'-гидроксифенил)антрон-10**(фенолантрон) (Ig) с $T_{пл} = 324.0\text{--}324.5^{\circ}\text{C}$ синтезировали по методике [18].

4,4'-Дифторбензофенон (IIa) получали аналогично 4,4'-дихлорбензофенону, $T_{пл} = 107.5\text{--}108.0^{\circ}\text{C}$. Изомерную чистоту контролировали методом ВЭЖХ (содержание *o,n'*-изомера $\ll 0.3$ мас. %).

4,4'-Дихлорбензофенон (IIb) синтезировали по методике [19], модифицированной нами [20], $T_{пл} = 147.5\text{--}148.0^{\circ}\text{C}$.

4-Фторбензофенон (III) с $T_{пл} = 46.0\text{--}47.0^{\circ}\text{C}$ получали по известной методике [21], также модифицированной нами [20].

За основу синтеза ПАЭК взяли ранее опубликованную нами методику проведения поликонденсации [20]. Условия поликонденсации: концентрация мономеров 0.5 моля каждого из мономеров на 1 л растворителя, 30%-ный избыток K_2CO_3 . В некоторых случаях поликонденсацию осуществляли и при иных условиях, изменяя соответственно количество компонентов, их концентрацию и другие параметры.

Четырехгорловую колбу, снабженную мешалкой, термометром, трубкой для подачи аргона и насадкой для азеотропной отгонки воды, продували аргоном, затем загружали 0.1 моля дигалогенбензофенона, 0.1 моля бисфенола, 0.13 моля предварительно измельченного и прокаленного K_2CO_3 , 200 мл ДММА и 100 мл хлорбензола и помещали в масляную баню. Температуру в масляной бане постепенно (~ 0.5 ч) увеличивали до 185°C . Продолжительность синтеза после завер-

шения отгонки азеотропной смеси хлорбензол-вода 6–10 ч и 30 ч при использовании 4,4'-дифторбензофенона и 4,4'-дихлорбензофенона соответственно. По окончании синтеза реакционную массу охлаждали и растворяли в хлороформе. Полученный раствор фильтровали от соли, промывали водой. Полимер высаживали в этанол, промывали этанолом, водой и снова этанолом. В некоторых случаях с целью упрощения методики выделения полимера стадию высаживания не осуществляли. Полимер получали в виде пленки путем упаривания его раствора в хлороформе при 25°C . Полимер в виде порошка или пленки сушили при постепенном повышении температуры от 60 до 180°C в течение 18 ч, затем при $200^{\circ}\text{C} - 25$ ч. ММ полимеров регулировали, добавляя монофункциональный реагент – 4-фторбензофенон. При расчете количества 4-фторбензофенона (1–10 мол. % на 1 моль бисфенола) соблюдали баланс между функциональными группами OH и F.

Приведенные вязкости η_{sp} определяли в хлороформе при 25°C и концентрации 0.5 г полимера в 100 мл растворителя.

M_w находили методом светорассеяния. Измерения проводили в лаборатории физической химии полимеров ИНЭОС РАН.

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 полимеров, приведенному выше.

Термомеханические испытания порошкообразных образцов кардовых ПАЭК осуществляли по методике [22]; для оценки термомеханических свойств образцов в виде пленки и перерабатываемости исследованных материалов использовали плоскостной пластометр ПП-1 [23].

Механические свойства пленок исследовали на динамометре типа “Поляни”.

Реологические характеристики расплавов ПАЭК определяли на капиллярном вискозиметре постоянного расхода при скорости сдвига $5 \times 10^{-1}\text{--}10^1$ с $^{-1}$ в диапазоне $200\text{--}360^{\circ}\text{C}$.

Монолитные образцы полимеров получали методом литьевого прессования на пресс-форме, позволяющей изготавливать по два образца за одну операцию. Режим переработки включал нагревание прессформы со скоростью 20 град/мин до температуры прессования $230\text{--}320^{\circ}\text{C}$ (в зависимости от химического строения и ММ), приложение давления 10 МПа, выдержка 3–5 мин под давлением при $230\text{--}320^{\circ}\text{C}$, принудительное охлаждение со скоростью 15–20 град/мин до температуры на $50\text{--}60^{\circ}\text{C}$ ниже температуры прессования, сброс давления и

дальнейшее охлаждение с той же скоростью до 50–60°C.

Для оценки физико-механических свойств использовали прямоугольные образцы размером 10 × 15 × 4 мм (при испытании на удар, изгиб и твердость) и 3 × 3 × 4.5 мм (при испытании на одноосное сжатие, скорость деформирования 4.68 × 10⁻² мм/мин).

Определение ударной вязкости и прочности при изгибе проводили на приборе "Динстарт", испытание на одноосное сжатие – на приборе для микромеханических испытаний конструкции Дубова–Регеля, а твердость – на твердомере для пластмасс ТП-1.

Переработку ПАЭК методом литья под давлением проводили следующим образом: гранулирование полимеров, получение композиций на их основе осуществляли в двухшнековом 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 представлена зависимость $\eta_{\text{пр}}$ от продолжительности синтеза карбовых ПАЭК. При анализе изменения $\eta_{\text{пр}}$ в зависимости от продолжительности синтеза карбовых ПАЭК на основе IIa (кривые 1–3) видно, что к началу отсчета времени синтеза $\eta_{\text{пр}}$ ПАЭК на основе Ia (кривая 2) немного больше, чем в случае ПАЭК на основе Ib (кривая 1) и Ig (кривая 3). Наибольшая скорость нарастания $\eta_{\text{пр}}$ характерна для ПАЭК на основе Ia, а наименьшая – для ПАЭК на основе Ig. Наибольшие конечные значения $\eta_{\text{пр}}$ отмечены для ПАЭК на основе Ib. Однако в ПАЭК на основе Ia после 9 ч, в ПАЭК на основе Ib после 10, в ПАЭК на основе Ig после 7 ч синтеза отмечено образование геля. Одним из объяснений образования геля может быть предположение, изложенное ранее [24, 25] (возможность нуклеофильного замещения водорода в ароматическом ядре). Сравнение динамики изменения $\eta_{\text{пр}}$ во времени для полимеров на основе IIb (кривые 4, 5) показывает, что в случае взаимодействия с фенолятами всех исследуемых бисфенолов реакция соедине-

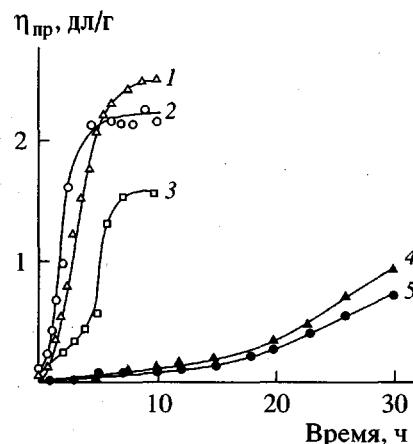


Рис. 1. Изменение $\eta_{\text{пр}}$ во времени при поликонденсации соединения IIa (1–3) и IIb (4, 5) с Iв (1, 4), Ia (2, 5) и Ig (3).

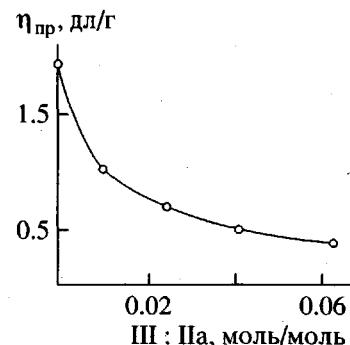


Рис. 2. Зависимость $\eta_{\text{пр}}$ ПАЭК на основе Ia от количества монофункционального реагента.

ния IIb по сравнению с IIa протекает намного медленней, и через 10 ч после начала реакции наблюдается образование лишь олигомеров с $\eta_{\text{пр}} = 0.1$ дл/г. Через 30 ч $\eta_{\text{пр}}$ полимеров не достигает значения 1.0 дл/г (0.72–0.92 дл/г) и можно ожидать дальнейшего увеличения приведенной вязкости.

Строгое сопоставление по активности фенолятов бисфенолов затруднительно, поскольку реакционная система гетерогенна и количественных данных о растворимости фенолятов бисфенолов и олигомеров с концевыми фенолятными группами нет (так же, как и данных о скорости образования фенолятов).

Из рис. 2 видно, что добавление соединения III при синтезе ПАЭК на основе Ia в количестве от 0.01 до 0.06 молей на 1 моль соединения IIa способствует последовательному уменьшению $\eta_{\text{пр}}$ полимеров. Сопоставление этих данных с результатами по регулированию $\eta_{\text{пр}}$ ПАЭК на основе бисфенола A путем добавления соединения III [16] показало, что численные значения $\eta_{\text{пр}}$ ПАЭК

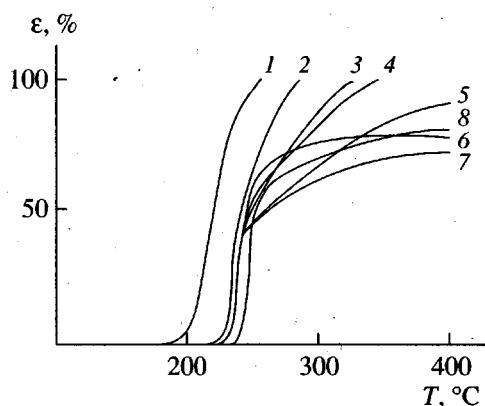


Рис. 3. Термомеханические кривые порошкообразных образцов ПАЭК на основе Ia с $\eta_{\text{пр}} = 0.14$ (1), 0.46 (2), 0.73 (3), 0.88 (4), 1.21 (5), 1.70 (6), 2.08 (7), 5.20 (8). Нагрузка 0.1 МПа, скорость нагревания 1.5 град/мин.

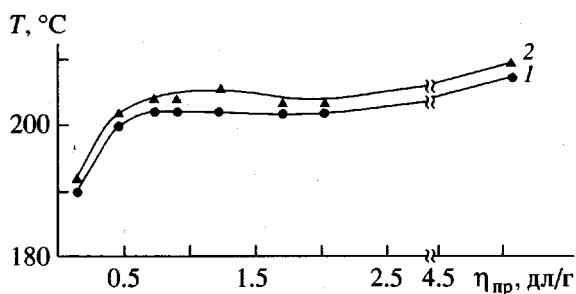


Рис. 4. Зависимость $T_{\text{n.p}}$ (1) и $T_p^{15\%}$ (2) от $\eta_{\text{пр}}$ порошкообразных образцов ПАЭК на основе Ia.

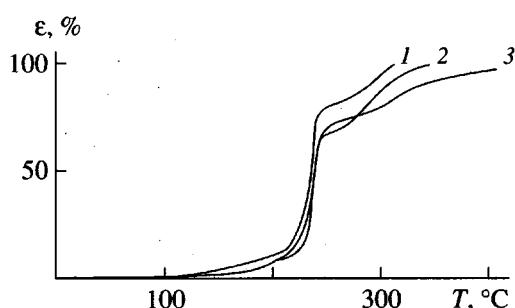


Рис. 5. Термомеханические кривые порошкообразных образцов ПАЭК на основе Ia с $\eta_{\text{пр}} = 0.88$ (1), 1.21 (2) и 2.08 дL/g (3). Нагрузка 1.0 МПа, скорость нагревания 1.5 град/мин.

на основе бисфенола А и соединения Ia практически совпадают. В случае синтеза ПАЭК на основе Iв при добавлении 0.024 и 0.05 молей соединения III на 1 моль соединения Pa получены полимеры с $\eta_{\text{пр}} 0.60$ и 0.40 дL/g соответственно. Добавление соединения III в количестве 0.026 молей (при синтезе ПАЭК на основе Iг) и 0.03 моля (при синтезе ПАЭК на основе Iб) на 1 моль соединения Pa привело к уменьшению $\eta_{\text{пр}}$ до 0.58 и 0.40 дL/g соответственно.

Таким образом, для кардовых ПАЭК найдены условия получения высокомолекулярных полимеров ($M_w > 2 \times 10^5$) и регулирования их M_w в широком диапазоне (от 1×10^4 до 10^5 и более).

Данные о влиянии условий синтеза на ММ полимеров позволили получить образцы ПАЭК на основе Pa и Ia, Iб, Iв, Iг с закономерно изменяющейся ММ.

На рис. 3 приведены термомеханические кривые порошкообразного ПАЭК на основе Ia, а на рис. 4 представлена зависимость от $\eta_{\text{пр}}$ температуры начала размягчения¹ $T_{\text{n.p}}$ и температуры, при которой наблюдается 15%-ная деформация образца $T_p^{15\%}$.

Как следует из рис. 3 и 4, более заметное увеличение $T_{\text{n.p}}$ от 200 до 225°C наблюдается при изменении $\eta_{\text{пр}}$ от 0.14 до 0.46 дL/g. При дальнейшем увеличении $\eta_{\text{пр}}$ (от 0.46 до 5.20 дL/g) $T_{\text{n.p}}$ меняется незначительно (от 225 до 240°C). Однако, с ростом $\eta_{\text{пр}}$ от 0.73 до 0.88 дL/g отмечено небольшое, а при повышении $\eta_{\text{пр}}$ от 1.21 до 5.20 дL/g существенное изменение хода термомеханических кривых при больших деформациях в области повышенных температур, связанное, по-видимому, с нарастанием вязкости расплава (результаты исследования вязкости расплава ПАЭК на основе Ia обсуждены ниже). Особого внимания заслуживают термомеханические кривые образцов ПАЭК на основе Ia, не показывающие полного протекания. Это может быть вызвано высокой вязкостью расплава, поскольку при больших нагрузках (рис. 5) наблюдается полное или практически полное протекание образцов.

При сравнении результатов термомеханического анализа (рис. 3) и испытаний на пластометре (рис. 6) для ПАЭК на основе Ia видно, что увеличение нагрузки от 0.1 до 10.0 МПа существенно уменьшает $T_{\text{n.p}}$ полимеров. Кривые растекания (рис. 6) можно разделить на два участка – быстрого и медленного развития деформации. Быстрое развитие деформации до величины 40–50% и последующее замедленное растекание образца с выходом деформации на плато отмечено практически для всех исследованных образцов кардовых ПАЭК. Общий температурный интервал растекания образцов кардовых ПАЭК ($\eta_{\text{пр}} > 0.45$ дL/g) составил 100–120°C. Различный ход кривых для образцов ПАЭК на основе Ia с $\eta_{\text{пр}} = 0.38$ (кривая 1) и

¹ За $T_{\text{n.p}}$ принята температура, соответствующая точке пересечения касательных к ветвям термомеханической кривой в области начала течения.

0.50 дл/г (кривая 2), по-видимому, обусловлен структурированием образца ПАЭК с $\eta_{\text{пп}} = 0.38$ дл/г при повышении температуры в условиях испытаний.

В табл. 1 приведены механические свойства пленок ПАЭК на основе Ia с различной ММ. Как видно, ПАЭК с $\eta_{\text{пп}} = 0.17$ дл/г образует хрупкие пленки. В диапазоне $\eta_{\text{пп}} = 0.38$ –0.70 дл/г прочность в момент разрыва, рассчитанная на истинное сечение образца $\bar{\sigma}_{\text{ист}}$ и относительное удлинение при разрыве $\bar{\epsilon}_p$ существенно возрастают. Для пленок, полученных из полимера с $\eta_{\text{пп}} > 0.70$ дл/г, какая-либо тенденция изменения $\bar{\sigma}_{\text{ист}}$ и $\bar{\epsilon}_p$ отсутствует, при этом наблюдается разброс данных в пределах <10%. Таким образом, начиная с $\eta_{\text{пп}} = 0.70$ –0.80 дл/г свойства пленок ПАЭК практически не зависят от изменения M_w в исследованном диапазоне.

Данные о механических свойствах пленок ПАЭК на основе Iб–Iг с различной ММ, представленные в табл. 2, показывают, что прочность в момент разрыва, рассчитанная на начальное сечение образца $\bar{\sigma}_p$, и $\bar{\epsilon}_p$ ПАЭК на основе Iб и Iв существенно возрастают при увеличении $\eta_{\text{пп}}$ в диапазоне 0.40–1.00 дл/г. Таким образом, $\eta_{\text{пп}} = 0.80$ –1.00 дл/г является границей, после которой свойства пленок ПАЭК на основе Iб и Iв практически не зависят от дальнейшего изменения ММ. Для пленок, полученных из ПАЭК на основе Iг, какая-либо тенденция изменения механических показателей отсутствует. Свойства пленок ПАЭК на основе Iг не зависят от изменения ММ в диапазоне $\eta_{\text{пп}} = 0.48$ –1.54 дл/г.

Данные реологических исследований свойств расплава образцов ПАЭК на основе Ia, Iв и Iг,

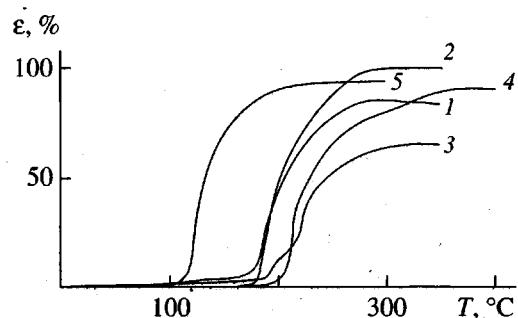


Рис. 6. Термомеханические кривые образцов ПАЭК на основе Ia с $\eta_{\text{пп}} = 0.38$ (1), 0.50 дл/г (2); Iб с $\eta_{\text{пп}} = 0.40$ дл/г (3); Iв с $\eta_{\text{пп}} = 0.60$ дл/г (4); бисфенола А с $\eta_{\text{пп}} = 0.53$ дл/г (5). Данные получены на пластометре. Нагрузка 10.0 МПа, скорость нагревания 1.5 град/мин.

представленные на рис. 7 и в табл. 3, свидетельствуют о том, что химическое строение полимеров оказывает существенное влияние на вязкость их расплава. Сравнение значений эффективной вязкости $\eta_{\text{эф}}$ при скорости сдвига $\gamma = 1 \text{ с}^{-1}$ (рис. 7) показывает, что ПАЭК на основе Ia с $\eta_{\text{пп}} = 0.74$ дл/г при 330°C, с $\eta_{\text{пп}} = 0.50$ дл/г при 320°C и ПАЭК на основе бисфенола А (данные приведены для сравнения) с $\eta_{\text{пп}} = 0.53$ дл/г при 245°C имеют близкие значения $\eta_{\text{эф}}$. Поэтому оптимальные температуры переработки этих полимеров литьевым прессованием и литьем под давлением будут различными. Из табл. 3 видно, что наименьшими значениями $\eta_{\text{эф}}$ расплава в диапазоне 285–320°C характеризуются ПАЭК на основе Ia, а наибольшими – ПАЭК на основе Iг. Исследование влияния температуры переработки на физико-механические свойства образцов ПАЭК показало, что свойства полимеров достигают максимальных значений при переработке образцов в диапазоне

Таблица 1. Зависимость механических свойств пленок ПАЭК на основе Ia от M_w и $\eta_{\text{пп}}$

$\eta_{\text{пп}}$, дл/г	$M_w \times 10^{-3}$	$\bar{\sigma}_0$	$\bar{\sigma}_p$	$\bar{\epsilon}_0$	$\bar{\epsilon}_p$	$\bar{\sigma}_{\text{ист}}$	$\bar{E} \times 10^{-3}$
		МПа		%		МПа	
0.17*	7	–	–	–	–	–	–
0.38	25	90	75	7.00	20	125	1.80
0.50	–	90	80	6.10	24	135	1.90
0.70	–	90	95	6.20	190	205	2.00
0.88	–	100	95	6.80	165	170	2.00
1.16	100	90	80	6.80	130	–	1.80
1.70	170	95	100	7.60	156	175	1.70
2.08	190	90	105	5.20	174	220	2.00
5.20	–	100	105	6.80	172	200	2.00

* При этом значении $\eta_{\text{пп}}$ пленки во время формования и высушивания рассыпаются на подложке.

Таблица 2. Зависимость механических свойств пленок ПАЭК на основе Iб, Iв, Iг от $\eta_{\text{пр}}$

Бисфенол	$\eta_{\text{пр}}$, дл/г	$T_{\text{н.р.}}^*$, °C	$\bar{\sigma}_0$	$\bar{\sigma}_p$	$\bar{\varepsilon}_0$	$\bar{\varepsilon}_p$	$\bar{E} \times 10^{-3}$, МПа
			МПа	%	%	%	
Iб	0.40	210	—	77	—	5	1.90
	0.50	235	85	81	7.00	9	1.50
	0.80	240	103	93	7.80	29	2.00
Iв	0.40	210	—	81	—	6	1.70
	0.60	225	92	82	6.50	16	1.90
	1.00	230	95	90	7.70	70	1.90
	3.00	240	89	83	7.00	20	1.90
Iг	0.48	240	90	80	7.40	14	1.90
	0.58	240	90	83	7.60	8	1.80
	1.54	250	82	74	7.50	15	1.50

* Определена методом термомеханического анализа при нагрузке 0.1 МПа.

температур, соответствующем зоне выхода пластометрических кривых (рис. 6) на плато, в которой величина вязкости расплава образца имеет минимальное значение. По-видимому, это обусловлено низкой вероятностью протекания деструкционных процессов в полимере. Однако следует отметить, что монолитизация ПАЭК под давлением может быть проведена и при значительно более низких температурах. Для ПАЭК на основе Iа с $\eta_{\text{пр}} = 0.38$ дл/г и $T_{\text{н.р.}} = 180^\circ\text{C}$ (рис. 6) $\eta_{\text{эф}}$ при 245°C составила 1.8×10^5 Па с, что позволило с успехом получить при этой температуре изде-

лия сложного профиля методом литьевого прессования.

Данные о свойствах прессованных образцов ПАЭК на основе Iа с различной ММ, представленные в табл. 4 показывают, что начиная с $\eta_{\text{пр}} = 0.46$ дл/г ($M_w = 28 \times 10^3$) удельная ударная вязкость A становится высокой ($>90-100$ кДж/м²) и образцы не удается разрушить без надреза на имеющемся оборудовании. Прочность при изгибе $\bar{\sigma}_{\text{изг}}$ практически не зависит от $\eta_{\text{пр}}$, что является характерным для полностью аморфных полимеров. Испытания образцов полимера на сжатие показали, что предел вынужденной эластичности $\bar{\sigma}_0$ незначительно увеличивается с ростом $\eta_{\text{пр}}$ от 0.46 до 0.73 дл/г. Предел упругости $\bar{\sigma}_y$ и модуль при сжатии $\bar{E}_{\text{сж}}$ практически не зависят от величины $\eta_{\text{пр}}$.

Результаты исследования физико-механических свойств прессованных образцов ПАЭК на основе Iа-Iг приведены в табл. 5. Плотность, твердость по Бринелю H_B и $\bar{\sigma}_{\text{изг}}$ исследованных полимеров являются высокими и превосходят уровень полиарилатов. Следует отметить необычно высокий показатель \bar{A} с надрезом, равный 35 кДж/м². По этому показателю ПАЭК значительно превосходят такой ударопрочный полимер, как поликарбонат. Одной из причин высокого значения \bar{A} кардовых ПАЭК, по-видимому, может быть практическая безусадочность исследованных образцов ПАЭК. Поэтому при изготовлении изделий методом литьевого прессования приходилось использовать специальные приспособления для освобождения образца из матрицы. Другие термо-

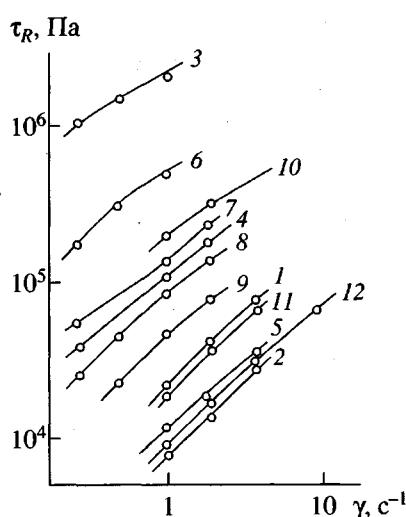


Рис. 7. Зависимость напряжения сдвига τ_R расплава образцов ПАЭК на основе Iа с $\eta_{\text{пр}} = 0.50$ (1, 2), 0.74 дл/г (3-5); Iв с $\eta_{\text{пр}} = 0.60$ дл/г (6-9); бисфенола А с $\eta_{\text{пр}} = 0.53$ дл/г (10-12) от скорости сдвига при 200 (10), 225 (11), 245 (12), 265 (3), 300 (1, 4, 6), 320 (2, 7), 330 (5), 340 (8), 360°C (9).

Таблица 3. Влияние химического строения ПАЭК и их ММ на $\eta_{\text{эф}}$ расплава образцов при различной температуре реологических исследований

Бисфенол*	$\eta_{\text{пр}}$, дЛ/г	Значения $\eta_{\text{эф}}$, Па с				
		265°C	285°C	300°C	320°C	330°C
Ia**	0.38	4.3×10^4	2.2×10^4	—	—	—
	0.50	—	—	2.0×10^4	7.8×10^3	—
Ib**	0.40	4.8×10^5	2.0×10^5	1.2×10^5	5.6×10^4	2.4×10^4
	0.60	—	—	5.8×10^5	1.1×10^5	9.3×10^4
Ig	0.58	—	4.0×10^6	2.9×10^6	5.0×10^5	—

* ПАЭК на основе бисфенола А имеет $\eta_{\text{эф}} = 1.9 \times 10^5$ (200°C) и 8.0×10^3 Па с (245°C).

** ПАЭК на основе Ia при 245°C имеет значение $\eta_{\text{эф}} = 1.8 \times 10^5$ Па с.

*** ПАЭК на основе Ib имеет $\eta_{\text{эф}} = 8.6 \times 10^4$ при 340°C и 4.9×10^4 Па с при 360°C.

Таблица 4. Зависимость механических свойств прессованных образцов ПАЭК на основе Ia от $\eta_{\text{пр}}$

$\eta_{\text{пр}}$, дЛ/г	\bar{A}^* , кДж/м ²	$\bar{\sigma}_{\text{изг}}$	$\bar{\sigma}_0$	$\bar{\sigma}_y$	$E_{\text{сж}} \times 10^{-3}$, МПа
		МПа			
0.46**	н/р	150	108	100	2.20
0.73	н/р	137	125	110	2.50
0.88	н/р	152	115	105	2.45
1.21	н/р	155	114	105	2.20
2.08***	н/р	150	117	100	2.20

* Образцы полимера не разрушаются без надреза ($\bar{A} > 90$ –100 кДж/м²).

** $M_w = 2.8 \times 10^4$ и *** 1.9×10^5

Таблица 5. Зависимость механических свойств прессованных образцов ПАЭК на основе Ia, Ib, Iv, Ig от $\eta_{\text{пр}}$

Бисфенол	$\eta_{\text{пр}}$, дЛ/г	\bar{A} , кДж/м ²		$\bar{\sigma}_{\text{изг}}$, МПа	Угол прогиба, град	H_B , МПа	Плотность, г/см ³
		без надреза*	с надрезом				
Ia	0.38	н/р	6.2	122	41	133	1.24
	0.50	н/р	35	163	45	120	1.26
Ib	0.39	н/р	12.3	150	48	129	1.22
	0.40	н/р	18.5	156	43	120	1.20
Iv	0.60	н/р	35.0	—	—	130	1.21
	1.00	10	—	145	—	—	—
Ig	0.58	н/р	15.4	150	44	112	1.22

* н/р – образцы полимера не разрушаются без надреза ($\bar{A} > 90$ –100 кДж/м²).

Таблица 6. Некоторые механические свойства ненаполненных и наполненных образцов ПАЭК на основе Ia ($\eta_{\text{пп}} = 0.7-0.8 \text{ дL/g}$, $M_w = (40-60) \times 10^3$), полученных литьем под давлением

Материал	$\bar{A}, \text{ кДж/м}^2$		$\bar{\sigma}_{\text{изг}}$ МПа	$\bar{\sigma}_p$ МПа	$\bar{E}_{\text{изг}} \times 10^{-3}, \text{ МПа}$
	без надреза	с надрезом			
Ненаполненный	92	—	100*	96	3.5
Стекловолокно	22	—	199	118	7.9

* При изгибе на 3/2 высоты образца.

стойкие полимеры, такие как ПИ, полиарилаты, полифениленоксид имеют достаточную усадку, что дает возможность извлекать отлитые образцы при помощи стандартных распрессовочных приспособлений. Отсутствие усадки у ПАЭК позволяет, вероятно, сохранить в отлитом образце "структурную" расплава без перестройки в процессе усадки при охлаждении. Наряду с очень высоким показателем \bar{A} у ПАЭК отмечено сочетание высокого показателя $\bar{\sigma}_{\text{изг}}$ (~160 МПа) с пластичностью. При испытаниях на изгиб образцы ПАЭК как правило не разрушались, а деформировались с углом прогиба 41°–48°. Пластичность образцов и безусадочность, по-видимому, понижают вероятность аварийного распространения роста трещин при ударе.

Предварительная оценка механических и реологических свойств синтезированных ПАЭК на основе Ia позволила выбрать диапазон ММ полимеров $(40-60) \times 10^3$, необходимый для получения изделий на их основе. Из ПАЭК с $M_w = (40-60) \times 10^3$, синтезированного в укрупненных количествах, методом литья под давлением были получены образцы ненаполненных и наполненных материалов с высокими механическими свойствами, приведенными в табл. 6.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rigby R.B. // Polym. News. 1984. V. 9. № 11. P. 325.
2. Goto Yoshihisa // Kogyo Zairyo, Eng. Mater. 1985. V. 33. № 1. P. 80.
3. Plastverarbeiter. 1991. V. 42. № 2. P. 70.
4. McGrail P.T. // Polym. Int. 1996. V. 41. № 2. P. 103.
5. Виноградова С.В., Коршак В.В., Салазкин С.Н., Кульков А.А. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 12. С. 2545.
6. Коршак В.В., Виноградова С.В., Салазкин С.Н., Кульков А.А. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 208. № 2. С. 360.
7. Аскадский А.А., Салазкин С.Н., Бычко К.А., Гилева Н.Г., Золотухин М.Г., Слонимский Г.Л., Рафиков С.Р. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 12. С. 2667.
8. 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.
9. Hay A.S. // Adv. Polym. Sci. 1967. V. 4. № 4. P. 496.
10. Rose J.B. // Chem. and Ind. 1968. № 15. P. 461.
11. Maiti S., Mandal B.K. // Progr. Polym. Sci. 1986. V. 12. P. 111.
12. Mullins M.J., Woo E.P. // J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. 1987. V. 27. № 2. P. 313.
13. Гилева Н.Г., Золотухин М.Г., Салазкин С.Н., Рафиков С.Р., Херхольд Х.-Х., Раабе Д. // Acta Polymerica. 1984. В. 35. № 4. С. 282.
14. Гилева Н.Г., Золотухин М.Г., Салазкин С.Н., Султанова В.В., Херхольд Х.-Х., Раабе Д. // Acta Polymerica. 1988. В. 39. № 8. С. 452.
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 ВИНТИ 29.12.92, № 3700.
16. Шапошникова В.В., Салазкин С.Н., Сергеев В.А., Благодатских И.В., Дубровина Л.В., Сакунц А.А., Павлова С.-С.А. // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. № 10. С. 2526.
17. Шапошникова В.В., Аскадский А.А., Салазкин С.Н., Сергеев В.А., Саморядов А.В., Краснов А.П., Бычко К.А., Казанцева В.В., Лиознов Б.С. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 4. С. 713.
18. Салазкин С.Н., Коршак В.В., Виноградова С.В., Беридзе Л.А., Панкратов В.А. М., 1976. 25 с. – Деп. в ВИНТИ 26.07.76, № 2833.
19. Черняковская К.А., Миронов Г.С., Фарберов М.И., Тюленева И.М., Ровнягина Н.А. // Ученые записки Ярославского технологического ин-та. 1970. Вып. 13. С. 92.
20. Шапошникова В.В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС РАН, 1993.
21. Dunlop R.D., Gardner J.H. // J. Am. Chem. Soc. 1933. V. 55. № 4. P. 1665.
22. Цетлин Б.Л., Гаврилов В.И., Великовская Н.А., Кочкин В.В. // Завод. лаб. 1956. Т. 22. № 3. С. 352.
23. Лиознов Б.С., Краснов А.П. Машины и приборы для испытания полимеров. М.: Металлургия, 1971. С. 96.

24. Attwood T.E., Dawson P.C., Freeman J.L., Hoy L.R.J., Rose J.B., Staniland P.A. // Polym. Prepr., Am. Chem. Soc. 1979. V. 20. № 1. P. 191.
25. Attwood T.E., Dawson P.C., Freeman J.L., Hoy L.R.J., Rose J.B., Staniland P.A. // Polymer. 1981. V. 22. № 8. P. 1096.

Synthesis and Properties of Cardo Poly(arylene ether ketones)

V. V. Shaposhnikova, S. N. Salazkin, K. I. Donetskii, G. V. Gorshkov, A. A. Askadskii, K. A. Bychko, V. V. Kazantseva, A. V. Samoryadov, A. P. Krasnov, B. S. Lioznov, O. V. Afonicheva, N. A. Svetlova, A. S. Kogan, and A. S. Tkachenko

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

Abstract—The effects of polycondensation conditions and the chemical structure of cardo bisphenols on the molecular mass of poly(arylene ether ketones) synthesized by the reaction of 4,4'-difluorobenzophenone (4,4'-dichlorobenzophenone) with phenolphthalein, phenolphthalein anilide, phenolfluorene, and phenolanthrone were studied. The optimal conditions for the preparation of high-molecular-mass polymers were determined, and the possibility of controlling their molecular masses is shown ($M_w = 1 \times 10^4 - 1 \times 10^5$ and above). The effects of molecular mass and chemical structure of polymers on their heat resistance, ultimate tensile strength, relaxation behavior, and rheological properties of the polymers were investigated. It is found that the polymeric materials (both unfilled and filled with glass or carbon short fibers) exhibit an extremely high specific impact strength.