

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АМОРФНЫХ КАРДОВЫХ СОПОЛИАРИЛЕНЭФИРКЕТОНОВ¹

© 2002 г. В. В. Шапошникова, С. Н. Салазкин, К. И. Донецкий,
Г. В. Горшков, Д. С. Шарапов, И. А. Мамедова, П. В. Петровский,
А. А. Аскадский, К. А. Бычко, В. В. Казанцева, А. П. Краснов,
О. В. Афоничева, А. С. Ткаченко, М. М. Генина

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28*

Поступила в редакцию 24.07.2001 г.
Принята в печать 09.01.2002 г.

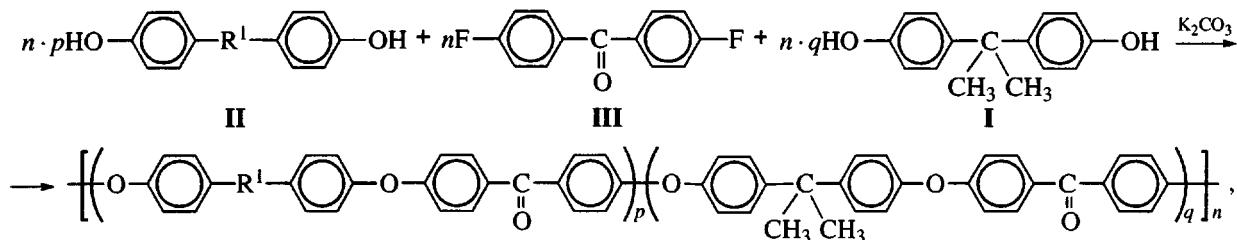
Поликонденсацией 4,4'-дифторбензофенона с рядом бисфенолов осуществлен синтез аморфных кардовых сополиариленэфиркетонов со строго заданной ММ. Исследованы теплостойкость, предельные прочностные и релаксационные характеристики синтезированных сополимеров. Установлено, что монолитные образцы имеют уникально высокую удельную ударную вязкость с надрезом (до 44 кДж/м²).

ВВЕДЕНИЕ

Полиариленэфиркетоны (ПАЭК) [1–3] являются конструкционными термопластами, которые наряду с другими термопластичными полимерами (поликарбонаты, полиимиды, полифениленсульфиды и другие) отвечают высоким требованиям, предъявляемым к полимерам конструкционного назначения [4]. Они известны своими уникальными физико-механическими характеристиками, высокой термо-, тепло-, хемостойкостью, хорошими электрофизическими свойствами, способностью выдерживать высокие механические нагрузки в очень широком интервале температур (от минусовых до повышенных).

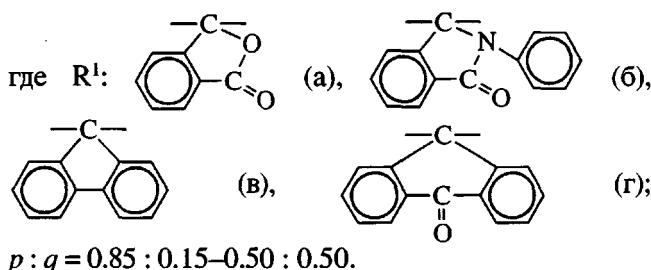
Всесторонние исследования синтеза ПАЭК, получаемых реакцией как электрофильного [5, 6], так и нуклеофильного замещения [7–9], позволили оптимизировать условия их синтеза.

В настоящей статье представлены результаты получения аморфных кардовых сополимерных ПАЭК со строго заданными значениями приведенной вязкости реакцией нуклеофильного замещения активированного арилгалогенида, оценены некоторые физико-механические свойства этих сополимеров. Синтез сополимерных ПАЭК осуществляли в DMAA по следующей схеме:



¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-03-32081).

E-mail: snsal@ineos.ac.ru (Салазкин Сергей Николаевич).



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2,2-Бис-(4'-гидроксифенил)пропан (I) марки А производства Уфимского ПО “Химпром” дополнительно очищали согласно описанной ранее методике [10].

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

2-Фенил-3,3-бис-(4'-гидроксифенил)фталимидин (анилид фенолфталеина) (Пб) с $T_{пл} = 289.0 - 290.0^{\circ}\text{C}$, **9,9-бис-(4'-гидрокси-фенил)флуорен** (фенолфлуорен) (Пв) с $T_{пл} = 225.0 - 225.5^{\circ}\text{C}$ и **9,9-бис-(4'-гидроксифенил)антрон-10** (фенолантрон) (Пг) с $T_{пл} = 324.0 - 324.5^{\circ}\text{C}$ синтезировали по методике [11].

4,4'-Дифторбензофенон (III) получали по методике [12], модифицированной нами [13], $T_{пл} = 107.5 - 108.0^{\circ}\text{C}$. Изомерную чистоту контролировали методом ВЭЖХ (содержание *o,p*-изомера ≤ 0.3 мас. %).

4-Фторбензофенон (IV) с $T_{пл} = 46.0 - 47.0^{\circ}\text{C}$ синтезировали по известной методике [14], модифицированной нами [13].

Синтез сополимеров осуществляли так же, как и в работах [8, 13]. Условия поликонденсации: концентрация мономеров 0.5 моля каждого из мономеров на 1 л растворителя, 30%-ный избыток K_2CO_3 . ММ сополимеров регулировали путем добавления монофункционального реагента IV с соблюдением баланса по функциональным группам. Ниже в качестве примера приведена методика синтеза сополимерных ПАЭК на основе I, Па и III, соотношение $p : q = 0.5 : 0.5$.

В предварительно продутую аргоном четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром, трубкой для подачи аргона, насадкой для азеотропной отгонки воды, загружали 0.099 моля соединения III, по 0.05 моля соединений I и Па, 0.002 моля соединения IV, 0.13 моля предварительно измельченного и прокаленного K_2CO_3 , 200 мл ДМАА и 100 мл хлорбензола. Колбу помещали в масляную баню, температуру в которой постепенно (~ 0.5 ч) увеличивали до 185°C . Продолжительность синтеза после завершения отгонки азеотропной смеси хлорбензол – вода 7 ч. По окончании синтеза реакционную массу ох-

лаждали и растворяли в хлороформе. Полученный раствор фильтровали от соли, промывали водой. Полимер выделяли в виде пленки путем упаривания его раствора в хлороформе при 25°C и сушили при постепенном повышении температуры от 60 до 140°C в течение 18 ч, затем при 160°C в течение 25 ч.

Приведенные вязкости $\eta_{пр}$ измеряли в хлороформе при 25°C и концентрации 0.5 г полимера в 100 мл растворителя.

Спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C для гомо- и сополимеров регистрировали на спектрометре AMX-400 фирмы “Bruker” (400.13 и 100.61 МГц соответственно) для растворов в CDCl_3 , внутренний эталон Me_4Si . Отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C осуществляли в соответствии с данными, рассчитанными по аддитивной схеме.

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

Термомеханические испытания образцов кардовых гомо- и сополимеров проводили по методике [15]. Механические свойства пленок исследовали на динамометре типа “Поляни”.

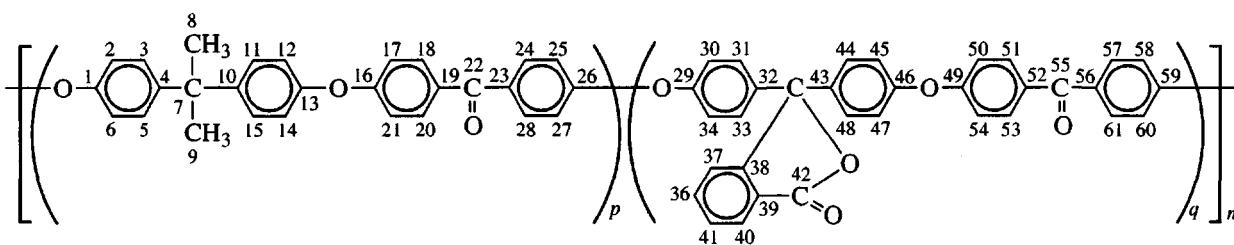
Монолитные образцы полимеров изготавливали методом компрессионного прессования. Режим переработки включал нагревание прессформы со скоростью 20 град/мин до температуры прессования (в зависимости от химического строения 280–300°С), приложение давления 10 МПа, выдержку под давлением при 280–300°С в течение 3–5 мин, принудительное охлаждение со скоростью 15–20 град/мин до температуры на 50–60°С ниже температуры прессования, сброс давления и дальнейшее охлаждение с той же скоростью до 50–60°С.

Ударную вязкость и прочность при изгибе оценивали на приборе “Динстат”. Определение областей механической работоспособности полимеров осуществляли в соответствии с экспериментом, детально описанным в работах [16, 17].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Строение синтезированных кардовых сополимерных ПАЭК было подтверждено данными спектроскопии ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C . В табл. 1 и 2 в качестве примера представлены данные ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C для одного из синтезированных кардовых сополимеров, подтверждающие его химическое строение, в сравнении с гомополимерами на основе I и III. Особенностью спектра ЯМР ^{13}C (табл. 2) этого сополимера является следующее: сигналы C(32) и C(43), C(52) и C(56), C(4) и C(10), C(16) и C(26), C(29) и C(46), C(49) и C(59), C(1) и C(13) проявляются в виде двух сигналов одинако-

Таблица 1. Химические сдвиги и мультиплетности сигналов в спектрах ЯМР ^1H для гомополимеров на основе III и I ($\eta_{\text{пп}} = 0.75 \text{ дL/g}$), III и IIa ($\eta_{\text{пп}} = 0.50 \text{ дL/g}$) и сополимеров на основе III и I, IIa ($\eta_{\text{пп}} = 0.75 \text{ дL/g}$, $p : q = 0.5 : 0.5$)



δ_{H} , (м.д.) ПАЭК на основе

III + I	III + IIa	III + I + IIa
1.72 с, 6Н, H(8), H(9), 7.00 д, 4Н, H(2), H(6), H(12), H(14), $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 8.3 \text{ Гц}$;	7.02 д, 4Н, H(30), H(34), H(45), H(47), $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 8.8 \text{ Гц}$;	1.71 с, 6Н, H(8), H(9), 7.00 д, 8Н, H(2), H(6), H(12), H(14), H(30), H(34), H(45), H(47), $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 8.3 \text{ Гц}$;
7.03 д, 4Н, H(17), H(21), H(25), H(27), $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 8.3 \text{ Гц}$;	7.04 д, 4Н, H(50), H(54), H(58), H(60), $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 8.8 \text{ Гц}$;	7.04 д, 8Н, H(17), H(21), H(25), H(27), H(50), H(54), H(58), H(60), $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 8.3 \text{ Гц}$;
7.28 д, 4Н, H(3), H(5), H(11), H(15), $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 8.3 \text{ Гц}$;	7.37 д, 4Н, H(31), H(33), H(43), H(48), $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 8.8 \text{ Гц}$;	7.26 д, 4Н, H(3), H(5), H(11), H(15), $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 8.3 \text{ Гц}$;
7.79 д, 4Н, H(18), H(20), H(24), H(28), $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 8.3 \text{ Гц}$	7.60 д, 1Н, H(37), $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 7.6 \text{ Гц}$; 7.73 т, 1Н, H(41), $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 7.6 \text{ Гц}$; 7.77 д, 4Н, H(51), H(53), H(57), H(61), $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 8.8 \text{ Гц}$; 7.95 д, 1Н, H(40), $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 7.6 \text{ Гц}$	7.38 д, 4Н, H(31), H(33), H(43), H(48), $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 8.3 \text{ Гц}$; 7.58 т, 1Н, H(41), $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 7.6 \text{ Гц}$; 7.60 д, 1Н, H(37), $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 7.6 \text{ Гц}$; 7.73 т, 1Н, H(36), $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 7.6 \text{ Гц}$; 7.78 д, 8Н, H(18), H(20), H(24), H(28), H(51), H(53), H(57), H(61), $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 8.3 \text{ Гц}$; 7.96 д, 1Н, H(40), $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 7.6 \text{ Гц}$

вой интенсивности. Сигнал C(22) наблюдается в виде трех синглетных сигналов при $\delta = 193.80$, 193.88, 193.97 м.д. с относительными интегральными интенсивностями 1, 2 и 1 соответственно, что обусловлено равновероятным распределением в макромолекуле фрагментов соединения III, имеющих различное окружение фрагментами бисфенолов I и IIa ($-I-III-I-$, $I-III-IIa-$, $-IIa-III-IIa-$).

Использование подходов к синтезу ПАЭК с регулируемыми ММ [8, 9] позволило получить кардовые сополимерные ПАЭК со строго заданными значениями $\eta_{\text{пп}} = 0.40$ –0.75 дL/g. Синтезированные аморфные кардовые сополимеры раство-

римы в широком ряде обычных органических растворителей (ДМАА, хлороформ, метиленхлорид, ТГФ, *m*-крезол, циклогексанон и т.д.).

В табл. 3 приведены данные о механических свойствах пленок синтезированных сополимеров в сравнении с результатами для соответствующих гомополимеров [9]. Представленные данные показывают, что в случае сополимерного ПАЭК на основе IIa увеличение содержания в полимерной цепи фрагментов I способствует возрастанию предела вынужденной эластичности $\bar{\sigma}_0$, прочности в момент разрыва, рассчитанной на начальное

Таблица 2. Химические сдвиги и мультиплетности сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C для гомополимеров на основе III и I ($\eta_{\text{пп}} = 0.75 \text{ дл/г}$), III и IIa ($\eta_{\text{пп}} = 0.50 \text{ дл/г}$) и сополимеров на основе III и I, IIa ($\eta_{\text{пп}} = 0.75 \text{ дл/г}$, $p : q = 0.5 : 0.5$)*

АТОМ	δ_{C} , м. д.		АТОМ	δ_{C} , м. д.	
	III + I	III + I + IIa		III + IIa	III + I + IIa
C(1)	161.04	161.22; 161.35	C(29)	155.91	155.99; 156.06
C(2)	118.37	119.37	C(30)	117.55	117.62
C(3)	131.65	132.03	C(31)	128.76	128.79
C(4)	146.36	146.53; 146.59	C(32)	132.43	132.54; 132.75
C(5)	131.65	132.03	C(33)	128.76	128.79
C(6)	118.37	119.37	C(34)	117.55	117.62
C(7)	41.98	42.17	C(35)	90.72	90.73
C(8)	30.68	30.82	C(36)	134.24	134.20
C(9)	30.68	30.82	C(37)	123.82	123.84
C(10)	146.36	146.53; 146.59	C(38)	151.54	151.62
C(11)	131.65	132.03	C(39)	125.22	125.34
C(12)	118.37	119.37	C(40)	129.46	129.45
C(13)	161.04	161.22; 161.35	C(41)	126.00	126.04
C(14)	118.37	119.37	C(42)	169.24	169.19
C(15)	131.65	132.03	C(43)	132.43	132.54; 132.75
C(16)	153.07	153.23; 153.29	C(44)	128.76	128.79
C(17)	114.68	116.97	C(45)	117.55	117.62
C(18)	127.39	128.15	C(46)	155.91	155.99; 156.06
C(19)	131.77	131.81	C(47)	117.55	117.62
C(20)	127.39	128.15	C(48)	128.76	128.79
C(21)	114.68	116.97	C(49)	160.33	160.23; 160.36
C(22)	193.69	193.80; 193.88;	C(50)	119.40	119.41
		193.97	C(51)	132.04	128.15
C(23)	131.77	131.81	C(52)	136.39	136.40; 136.46
C(24)	127.39	128.15	C(53)	132.04	128.15
C(25)	114.68	116.97	C(54)	119.40	119.41
C(26)	153.07	153.23; 153.29	C(55)	193.84	193.80; 193.88;
C(27)	114.68	116.97			193.97
C(28)	127.39	128.15	C(56)	136.39	136.40; 136.46
			C(57)	132.04	128.15
			C(58)	119.40	119.41
			C(59)	160.33	160.23; 160.36
			C(60)	119.40	119.41
			C(61)	132.04	128.15

* Обозначение атомов см. в табл. 1.

Таблица 3. Физико-механические свойства пленок сополимерных ПАЭК

Бисфенол II	p/q	$\eta_{\text{пр}}$, дл/г	$\bar{\sigma}_0$	$\bar{\sigma}_p$	$\bar{\varepsilon}_0$	$\bar{\varepsilon}_p$	$\bar{E} \times 10^{-3}$, МПа
			МПа		%		
-	0/1*	0.53	70	80	5.2	214	1.8
		0.61	60	80	6.0	188	1.6
IIa	1/0*	0.50	90	80	6.1	24	1.9
		0.70	90	95	6.2	190	2.0
	0.85/0.15	0.60	90	78	7.5	73	1.9
	0.75/0.25	0.47	101	87	7.0	48	2.0
	0.50/0.50	0.40	99	86	7.0	27	1.9
		0.75	94	83	6.5	117	2.0
	IIб	0.50	85	81	7.0	9	1.5
		0.80	103	93	7.8	29	2.0
		0.50/0.50	0.70	96	80	7.0	29
IIв	1/0*	0.60	92	82	6.5	16	1.9
		0.85/0.15	0.47	86	73	6.0	18
	0.75/0.25	0.50	101	85	8.0	23	2.0
	0.50/0.50	0.55	90	77	7.0	51	1.6
	IIг	1/0*	0.58	90	83	7.6	8
		0.50/0.50	0.60	95	80	7.0	40

* Данные для гомополимеров приведены для сравнения.

сечение образца $\bar{\sigma}_p$, и уменьшению относительного удлинения при разрыве $\bar{\varepsilon}_p$. Последнее, по-видимому, обусловлено меньшей ММ сополимеров. Следует обратить внимание на сильное различие в значениях $\bar{\varepsilon}_p$ для гомополимеров ($\eta_{\text{пр}} = 0.70$ дл/г) и сополимеров на основе IIa. Что касается деформации, при которой появляется предел вынужденной эластичности $\bar{\varepsilon}_0$, и величины модуля высокоеэластичности \bar{E} , то эти показатели практически не зависят от состава указанного сополимера.

Повышение содержания фрагментов соединения I в макромолекуле сополимерного ПАЭК на основе IIв положительно влияет на изменение $\bar{\varepsilon}_p$ (наблюдается увеличение $\bar{\varepsilon}_p$ от 18 до 51%) и, в то

же время, не оказывает влияния на другие физико-механические показатели ($\bar{\sigma}_0$, $\bar{\sigma}_p$, $\bar{\varepsilon}_0$, \bar{E}), которые изменяются скачкообразно. При сравнении данных для сополимеров с $p:q = 0.5:0.5$, имеющих сопоставимые значения $\eta_{\text{пр}}$, видно, что сополимер на основе IIa ($\eta_{\text{пр}} = 0.75$ дл/г) значительно превосходит сополимер на основе IIб ($\eta_{\text{пр}} = 0.70$ дл/г) по $\bar{\varepsilon}_p = 117$ и 29% соответственно. Сополимерный ПАЭК на основе IIв ($\eta_{\text{пр}} = 0.55$ дл/г) обладает более высоким по сравнению с сополимером на основе IIг ($\eta_{\text{пр}} = 0.60$ дл/г) значением $\bar{\varepsilon}_p = 51\%$. Другие показатели для этого сополимера несколько ниже по сравнению с сополимерным ПАЭК на основе IIг. Необходимо отметить, что гомополимеры на основе IIб, IIв и IIг характеризуются более низкими значениями $\bar{\varepsilon}_p$ по срав-

Таблица 4. Свойства пластиков, полученных из сополимерных ПАЭК

Бисфенол II	p/q	$\eta_{\text{пр}}$, дЛ/г	$T_{\text{н.разм}}^{\text{**}}$, °C	\bar{A} с надрезом, кДж/м ²	$\bar{\sigma}_{\text{изг}}$, МПа	Угол изгиба, град
—	0/1*	0.53	160	15	113	47
IIa	1/0*	0.50	225	35	163	45
	0.85/0.15	0.60	195	18	156	51
	0.75/0.25	0.47	180	14	94	47
	0.50/0.50	0.40	170	12	88	45
		0.75	210	15	161	36
	1/0*	0.40	210	12	150	48
IIb	0.50/0.50	0.70	200	44	138	51
	1/0*	0.40	210	19	156	43
		0.60	225	35	—	—
	0.85/0.15	0.47	195	7	156	43
	0.75/0.25	0.50	205	12	—	—
	0.50/0.50	0.55	180	14	145	54
IIg	1/0*	0.58	240	15	150	44
	0.50/0.50	0.60	190	32	145	46

* Данные для гомополимеров приведены для сравнения.

** $T_{\text{н.разм}}$ определена методом термомеханического анализа при нагрузке 0.1 МПа. За $T_{\text{н.разм}}$ принята температура, соответствующая точке пересечения касательных к ветвям термомеханической кривой в области начала течения.

нению с соответствующими сополимерами при сопоставимых других физико-механических показателях. Однако последние значительно уступают по величине $\bar{\epsilon}_p$ гомополимеру на основе I.

Из табл. 4 видно, что синтезированные сополимеры имеют температуры начала размягчения $T_{\text{н.разм}}$ – 170–210°C и характеризуются относительно высокими значениями удельной ударной вязкости с надрезом \bar{A} . Однако сравнение этих данных с результатами для кардовых гомополимеров [9] показывает, что гомополимеры на основе IIa, IIb имеют более высокие значения \bar{A} (35 кДж/м² при $\eta_{\text{пр}} = 0.50$ –0.60 дЛ/г) по сравнению с сополимерами на основе этих же кардовых бисфенолов ($\bar{A} = 7$ –18 кДж/м²). В случае сополимеров на основе IIb или IIg показатель \bar{A} является значительно более высоким (44 и 32 кДж/м²) по сравнению с гомополимерами на основе IIb, IIg

(12 и 15 кДж/м²). Как уже предполагали ранее [9], одной из причин высокого значения \bar{A} для кардовых ПАЭК, по-видимому, может быть их практическая безусадочность. Наряду с очень высоким показателем \bar{A} у сополимерных ПАЭК отмечено сочетание высокого показателя прочности при изгибе $\bar{\sigma}_{\text{изг}}$ (до 160 МПа) с пластичностью, что может быть охарактеризовано величиной угла изгиба. Показатель $\bar{\sigma}_{\text{изг}}$ обнаруживает некоторую зависимость от химического строения ПАЭК в случае сополимера на основе IIb. С уменьшением содержания кардовых фрагментов IIb в макромолекуле $\bar{\sigma}_{\text{изг}}$ несколько понижается. В случае сополимеров на основе IIa, IIb, IIg значения $\bar{\sigma}_{\text{изг}}$ несколько ниже по сравнению с соответствующими кардовыми гомополимерами и сопоставимы с гомополимерами на основе I [18]. При испытаниях на изгиб образцы сополимерных ПАЭК, как пра-

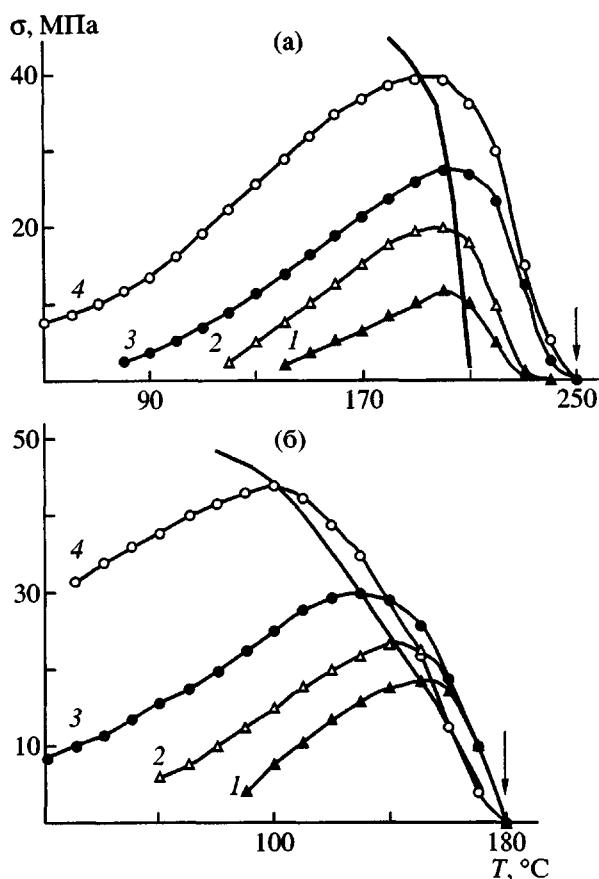


Рис. 1. Области механической работоспособности монолитных образцов: а – гомополимер на основе III и Па, $\eta_{\text{пр}} = 0.73$ дл/г, начальная деформация 0.10 (1), 0.15 (2) и 0.40% (4); б – сополимер на основе III, I и Па, $p:q = 0.50:0.50$, $\eta_{\text{пр}} = 0.40$ дл/г, начальная деформация равна 0.20 (1), 0.28 (2), 0.45 (3) и 1.55 % (4). Пояснения в тексте.

вило, не разрушались, а деформировались с углом изгиба 43°–54°. Угол изгиба для сополимеров имеет несколько более высокие значения по сравнению с гомополимерами (36°–48°).

Для более детальной оценки механического поведения синтезированных нами сополимеров были определены области их механической работоспособности. На рис. 1 в качестве примера показаны кривые неизотермической релаксации напряжения для монолитных образцов гомо- и сополимеров на основе III и Па. Стрелки на рис. 1 указывают на температуру стеклования T_c , определенную в данных условиях эксперимента. Сопоставление этих данных показывает (для других гомо- и сополимеров кривые не приведены), что гомополимеры на основе Па, Пв и I имеют $T_c = 240, 230$ и 155°C соответственно.

Из сравнения механического релаксационного поведения образцов кардовых сополимерных ПАЭК (рис. 1б) с образцами гомополимеров

(рис. 1а) видно, что T_c сополимеров на основе Па или Пв ($p:q = 0.50:0.50$) составляет $\sim 180^{\circ}\text{C}$, а кривая, ограничивающая область механической работоспособности, по своему наклону занимает промежуточное положение между аналогичными кривыми для соответствующих гомополимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Maiti S., Mandal B.K. // Progr. Polym. Sci. 1986. V.12. P. 111.
2. Mullins M. J., Woo E.P. // J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. 1987. V. 27. № 2. P. 313.
3. McGrail P.T. // Polym. Int. 1996. V. 41. № 2. P. 103.
4. Mair Hans J. // Kunststoffberater. 1998. V.43. № 6. P. 14.
5. Гилева Н.Г., Золотухин М.Г., Салазкин С.Н., Рафиков С.Р., Херхольд Х.-Х., Раабе Д. // Acta Polymerica. 1984. В. 35. № 4. S. 282.
6. 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.
7. 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 ВИНИТИ 29.12.92, № 3700.
8. 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.
9. Шапошникова В.В., Салазкин С.Н., Донецкий К.И., Горшков Г.В., Аскадский А.А., Бычко К.А., Казанцева В.В., Саморядов А.В., Краснов А.П., Лиознов Б.С., Афоничева О.В., Светлова Н.А., Коган А.С., Ткаченко А.С. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 2. С. 217.
10. Салазкин С.Н., Калачев А.И., Коршак В.В., Виноградова С.В. М., 1975. 22 с. – Деп. в ВИНИТИ 14.04.75, № 1064.
11. Салазкин С.Н., Коршак В.В., Виноградова С.В., Беридзе Л.А., Панкратов В.А. М., 1976. 25 с. – Деп. в ВИНИТИ 26.07.76, № 2833.
12. Черняковская К.А., Миронов Г.С., Фарберов М.И., Тюленева И.М., Ровнягина Н.А. // Уч. записки Ярославского технологич. ин-та. 1970. Вып. 13. С. 92.
13. Шапошникова В.В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС РАН, 1993.

14. *Dunlop R.D., Gardner J.H. // J. Am. Chem. Soc.* 1933. V.55, № 4. P. 1665.
15. Цеплин Б.Л., Гаврилов В.И., Великовская Н.А., Кочкин В.В. //*Завод. лаб.* 1956. Т. 22. № 3. С. 352.
16. Малкин А.Я., Аскадский А.А., Коврига В.В. Методы измерения механических свойств полимеров. М.: Химия, 1978.
17. *Malkin A.Ya., Askadskii A.A., Kovriga V.V., Chalykh A.E. Experimental Methods of Polymer Physics.* New Jersey: Prentice Hall, Inc., 1983.
18. Шапошникова В.В., Аскадский А.А., Салаэкин 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.

Synthesis and Properties of Cardo Copoly(arylene ether ketones)

V. V. Shaposhnikova, S. N. Salazkin, K. I. Donetskii, G. V. Gorshkov,
 D. S. Sharapov, I. A. Mamedova, P. V. Petrovskii, A. A. Askadskii,
 K. A. Bychko, V. V. Kazantseva, A. P. Krasnov, O. V. Afonicheva,
 A. S. Tkachenko, and M. M. Genina

*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
 ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia*

Abstract—Amorphous cardo copoly(arylene ether ketones) with a strictly preset molecular mass were synthesized by the polycondensation of 4,4'-difluorobenzophenone with a series of bisphenols. The heat resistance, ultimate tensile strength, and relaxation characteristics of the synthesized copolymers were studied. It was shown that the monolithic samples exhibit extremely high specific impact strength with notch (up to 44 kJ/m²).