

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ АМОРФНЫХ БЛОК-СОПОЛИАРИЛЕНЭФИРКЕТОНОВ И ИХ СВОЙСТВА¹

© 2007 г. В. В. Шапошникова, Д. С. Шарапов, И. А. Каибова, В. В. Горлов,
С. Н. Салазкин, Л. В. Дубровина, Т. П. Брагина, В. В. Казанцева, К. А. Бычко,
А. А. Аскадский, А. С. Ткаченко, Г. Г. Никифорова, П. В. Петровский, А. С. Перегудов

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

Поступила в редакцию 27.10.2006 г.

Принята в печать 30.05.2007 г.

Исследованы обменные реакции, протекание которых возможно в процессе поликонденсации при образовании полимера на основе 4,4'-дифторбензофенона и 4,4'-(изопропилиден)дифенола. Установлено уменьшение ММ полимера при воздействии дифенолята 4,4'-(изопропилиден)дифенола. Реакцией нуклеофильного замещения активированного арилгалогенида в ДМАА в присутствии карбоната калия синтезированы высокомолекулярные блок-сополиариленэфиркетоны на основе 4,4'-дифторбензофенона и ряда дифенолов. Показано, что вариант осуществления синтеза, а также химическое строение блок-сополиариленэфиркетонов существенно влияют на температуру начала размягчения и механические свойства пленок на основе этих полимеров.

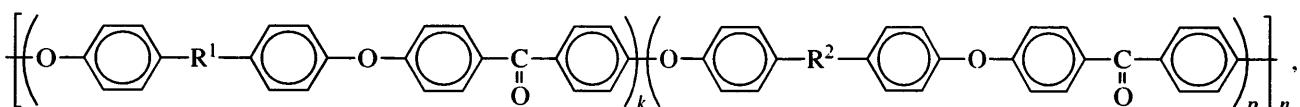
ВВЕДЕНИЕ

Полиариленэфиркетоны (ПАЭК) – класс полимеров, которым присущи высокие температурные характеристики, устойчивость к горению, отличные физико-механические и другие свойства [1, 2].

Среди возможных путей совершенствования и регулирования свойств полимеров, в том числе и ПАЭК, видное место занимает синтез блок-сопо-

лимеров [3–7]. В зависимости от химического строения блоков, их длины, чередования и числа, а также от их способности к кристаллизации могут быть получены материалы со структурой и свойствами, существенно отличающимися от свойств соответствующих гомополимеров.

Цель настоящей работы – исследование влияния вариантов синтеза на свойства следующих аморфных ПАЭК блочного строения:



где $R^1 = \begin{array}{c} | \\ -C- \\ | \\ CH_3 \quad CH_3 \end{array}$ (дифенол I), $R^2 = \begin{array}{c} | \\ -C- \\ | \\ O \\ || \\ C \\ || \\ O \end{array}$

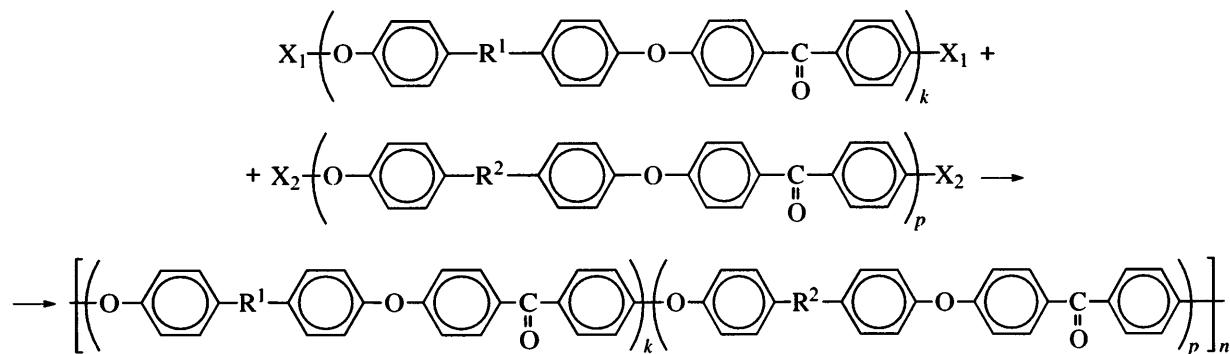
(дифенол II), $\begin{array}{c} | \\ -C- \\ | \\ O \\ || \\ C \\ || \\ O \end{array}$ (дифенол III),

$\begin{array}{c} | \\ -C- \\ | \\ O \\ || \\ C \\ || \\ O \end{array}$ (дифенол IV), $\begin{array}{c} | \\ -C- \\ | \\ H \end{array}$ (дифенол V).

¹Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 04-03-32104) и Президиума РАН (код проекта 8П).

E-mail: vsh@ineos.ac.ru (Шапошникова Вера Владимировна).

При синтезе были использованы два подхода: синтез низкомолекулярных полимеров с концевыми группами $-OH$ или $-F$ (“заготовок” первого блока) без выделения их из реакционной массы с последующим добавлением мономеров, поташа и растворителя, необходимых для одновременного получения “заготовок” второго блока и образования блок-сополимера; синтез “заготовок” (низкомолекулярных полимеров различного химического строения с концевыми реакционноспособными группами $-OH$ или $-F$), выделение “заготовок” блоков из реакционной массы в виде порошка или пленки и дальнейший синтез блок-сополимеров на основе этих “заготовок”. Синтез блок-со-ПАЭК при использовании второго подхода можно представить схемой



($X_1 = \text{OH}$ или F , $X_2 = \text{F}$ или OH).

В связи с тем, что обменные реакции могут существенно влиять на микроструктуру блок-сополимеров, предварительно исследовали возможность протекания этих реакций в процессе поликонденсации при образовании полимера на основе 4,4'-дифторбензофенона и 4,4'-(изопропилиден)дифенола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

4,4'-(Изопропилиден)дифенол (I) марки А производства Уфимского производственного объединения “Химпром” дополнительно очищали согласно описанной ранее методике [8].

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

4,4'-(9-Флуоренилиден)дифенол (III) с $T_{\text{пл}} = 225.0\text{--}225.5^\circ\text{C}$ синтезировали по методике [9].

4,4'-(Гексафтормизоприлиден)дифенол (IV), товарный продукт 95%-ной степени чистоты, произведенный Компанией “Fluorochem Limited”, дополнительно трижды кристаллизовали из толуола с использованием Al_2O_3 и возгоняли при $140^\circ\text{C}/1 \times 10^{-2}$ мм рт. ст. $T_{\text{пл}}$ очищенного и высушившегося продукта $161.5\text{--}162.0^\circ\text{C}$.

4,4'-(Циклогексилиден)дифенол (V) – товарный продукт (произведен компанией TCI-EP) с $T_{\text{пл}} = 190.0\text{--}192.0^\circ\text{C}$.

4,4'-Дифторбензофенон (VI) получали по методике [10], модифицированной нами [11], $T_{\text{пл}} = 107.5\text{--}108.0^\circ\text{C}$. Чистоту контролировали методом ВЭЖХ (содержание *o,p'*-изомера ≤ 0.3 мас. %).

4-Фторбензофенон (VII) с $T_{\text{пл}} = 46.0\text{--}47.0^\circ\text{C}$ синтезировали по известной методике [12], модифицированной нами [11].

4,4'-Дигидроксибензофенон (VIII) с $T_{\text{пл}} = 212.5\text{--}213.0^\circ\text{C}$ получали по методике [11].

Исследование обменных реакций ПАЭК на основе I и VI осуществляли по общей методике, подробно описанной в работе [11]. В пробирку, снабженную барботером, счетчиком пузырьков, содержащую предварительно приготовленный раствор полимера в DMAA, загружали реагент, воздействие которого оценивали в конкретном случае, и дополнительное количество DMAA. Содержимое пробирки нагревали с продуванием через реакционную массу аргона при постепенном подъеме температуры в блоке до 185°C и выдержке при этой температуре 10 ч. После охлаждения реакционную массу растворяли в хлороформе, фильтровали от соли (K_2CO_3 , Na_2CO_3 , KF), а полимер выделяли в виде пленки. Пленки ПАЭК после воздействия VI, I, VIII, экстрагировали в аппарате Сокслета диэтиловым эфиром в течение 25 ч, а затем сушили при постепенном повышении температуры от 60 до 140°C в течение 18 ч и при 160°C в течение 25 ч.

Низкомолекулярные полимеры с концевыми фенольными группами синтезировали по разработанной нами методике [13]. Используя эту же методику, получали низкомолекулярные полимеры, содержащие концевые атомы фтора.

Для приготовления блок-ко-ПАЭК использовали следующие варианты.

Вариант А. Синтез регулярно-чередующегося блок-сополимера осуществляли взаимодействием двух низкомолекулярных полимеров, с функциональными группами, способными взаимодействовать друг с другом (например, $-\text{OH}$ и $-\text{F}$). Данный

вариант в зависимости от условий проведения синтеза подразделяли на два способа.

Вариант А-1. Блок-сополимер получали в присутствии карбоната калия взаимодействием предварительно синтезированных низкомолекулярных полимеров (k и $p = 10$, где k и p – число повторяющихся звеньев), имеющих заданную ММ (с ММР, характерным для поликонденсационных полимеров) и выделенных из реакционной массы, а именно ПАЭК на основе I и VI, содержащего концевые фенольные группы, и ПАЭК на основе II и VI с концевыми атомами активированного фтора.

Вариант А-2. В этом случае образование блок-сополимера происходило в присутствии карбоната калия за счет взаимодействия предварительно полученной, имеющей заданную ММ ($k = 10$), но не выделенной из реакционной массы “заготовки” блока ПАЭК, содержащей концевые атомы активированного фтора, с предварительно синтезированным, выделенным и охарактеризованным низкомолекулярным ПАЭК на основе I и VI ($p = 10$) с концевыми фенольными группами.

Вариант Б. Синтез блок-со-ПАЭК осуществляли путем взаимодействия двух предварительно полученных и выделенных из реакционной массы, имеющих заданную ММ (k и $p = 10$ или 29), низкомолекулярных полимеров ПАЭК на основе I и VI и ПАЭК на основе II и VI, содержащих концевые фенольные группы, с соединением VI в присутствии карбоната калия.

Вариант В. Синтез со-ПАЭК, имеющих блочное строение, проводили взаимодействием предварительно полученной, но не выделенной из реакционной массы “заготовки” первого блока ($k = 10$), содержащего концевые фенолятные группы, со смесью другого дифенола, дифторида VI и карбоната калия. В этом случае возможны два способа проведения синтеза блок-сополимера.

Вариант В-1. Предварительно получали низкомолекулярный ПАЭК на основе I и VI ($k = 10$), содержащий концевые фенолятные группы, к которому добавляли смесь карбоната калия, соединения VI и одного из ряда дифенолов II–V.

Вариант В-2. Аналогичным образом предварительно получали низкомолекулярный полимер на основе пар мономеров II + VI, III + VI или

IV + VI или V + VI ($k = 10$), содержащий концевые фенолятные группы, к которому добавляли смесь карбоната калия, VI и I.

Вариант Г. Этот вариант синтеза блок-сополимера аналогичен варианту В, но основное его отличие заключалось в том, что предварительно получали низкомолекулярный ПАЭК ($k = 10$), содержащий концевые атомы активированного фтора, без выделения его из реакционной массы, затем к нему добавляли смесь соединения VI, другого дифенола и карбоната калия.

В ряде случаев ММ блок-сополимеров регулировали путем добавления монофункционального реагента VII с соблюдением стехиометрии по функциональным группам.

Синтез блок-со-ПАЭК по вариантам А-2, В и Г осуществляли в две стадии. На первой синтезировали низкомолекулярный полимер, содержащий концевые функциональные группы (фенолятные или группы активированного фтора), в соответствии с методикой [13]. Так, для получения на первом этапе низкомолекулярного полимера с концевыми фенолятными группами (вариант В), загружали 0.0155–0.0164 моля дифенола I–V, 0.015 моля VI, 0.0195 моля тщательно измельченного и прокаленного при 130°C K_2CO_3 , 30 мл ДМАА и 15 мл хлорбензола, предварительно очищенных перегонкой. Далее реакционную массу перемешивали в токе аргона при постепенном (~0.5 ч) подъеме температуры в масляной бане до 185°C. Продолжительность процесса после завершения отгонки азеотропной смеси хлорбензол–вода составляла 5 ч. По истечении этого времени реакционную массу охлаждали и, не выделяя синтезированный низкомолекулярный полимер, добавляли к ней исходные компоненты второго блока. Иными словами, загружали 0.0145–0.0136 моля дифенола (в случае полученного на первой стадии низкомолекулярного полимера на основе I добавляли любой из дифенолов II–V, а в случае продукта, синтезированного на основе любого из дифенолов II–V, добавляли соединение I), 0.015 моля соединения VI, 0.0195 моля тщательно измельченного и прокаленного при 130°C K_2CO_3 , 30 мл ДМАА и 15 мл хлорбензола. При необходимости регулирования ММ полимеров на заключительной стадии синтеза добавляли соединение VII (мольное соотношение дифенол : VI : VII = 1.0 : 0.99 : 0.02). Затем реакционную массу переме-

шивали в токе аргона при постепенном (~0.5 ч) подъеме температуры в масляной бане до 185°C. Продолжительность процесса после завершения отгонки азеотропной смеси хлорбензол–вода составляла 6 ч. По окончании синтеза реакционную массу охлаждали (0.5–1.0 ч) и растворяли в хлороформе. Полученный раствор фильтровали от KF, остатков непрореагировавшего K₂CO₃ и много-кратно (10 раз) промывали водой. При первых промывках добавляли 5%-ный водный раствор HCl (25–50 мл раствора HCl на 100 мл раствора полимера) для превращения фенолятных групп в группы OH. Синтезированный блок-ко-ПАЭК выделяли в виде пленки путем испарения растворителя из его раствора в хлороформе (3.0–4.0 г полимера на 100 мл хлороформа) и сушили при постепенном подъеме температуры от 60 до 150°C в течение 18 ч и при 160°C в течение 22 ч. Выход 96–98% от теоретического.

Аналогичным образом получали блок-сополимер, на первой стадии синтеза которого сначала получали низкомолекулярный полимер, содержащий концевые атомы фтора (варианты А-2 и Г). Основное отличие в этом случае заключалось в изменении мольного соотношения исходных мономеров: загружали 0.0164 моля VI и 0.015 моля любого из дифенолов I–V. На второй стадии к синтезированному продукту с концевыми группами активированного фтора добавляли либо мономеры при соотношении 0.0136 моля VI и 0.015 моля дифенола, либо низкомолекулярный полимер на основе I, содержащий концевые фенольные группы.

Синтез блок-ко-ПАЭК по вариантам А-1 и Б осуществляли следующим образом.

В реакционную колбу загружали 0.00023 моля низкомолекулярного полимера на основе I с концевыми фенольными группами и 0.00023 моля низкомолекулярного полимера на основе II, содержащего концевые фенольные группы (вариант Б), либо атомы активированного фтора (вариант А-1), 0.005 моля VI (в случае использования низкомолекулярного полимера с концевыми атомами активированного фтора соединение VI не добавляли), 0.0065 моля K₂CO₃, 10 мл DMAA и 5 мл хлорбензола. Реакционную массу перемешивали в токе аргона при постепенном (~0.5 ч) подъеме температуры в масляной бане до 185°C. Продолжительность процесса после завершения от-

гонки азеотропной смеси хлорбензол–вода составляла 6 ч. С целью определения динамики изменения приведенной вязкости $\eta_{\text{пр}}$ в ходе синтеза производили отбор проб. По окончании синтеза реакционную массу охлаждали (0.5–1.0 ч) и растворяли в хлороформе. Далее осуществляли выделение блок-сополимеров по приведенной выше для вариантов А-2, В и Г методике.

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

Спектры ЯМР ¹H и ЯМР ¹³C для полимеров регистрировали на спектрометре “Bruker AMX-400” (400.13 и 100.61 МГц соответственно) для растворов в CDCl₃, внутренний эталон – Me₄Si. Отнесение сигналов в спектрах ЯМР ¹H и ЯМР ¹³C осуществляли в соответствии с расчетными данными, полученными по аддитивной схеме.

Величину M_w измеряли методом рассеяния света на фотогениодиффузометре Fica при температуре 25°C и длине волны $\lambda = 546$ нм в вертикально поляризованном свете, используя двойную экстраполяцию по Зимму (растворитель хлороформ). Калибровку прибора осуществляли по бензолу. На рефрактометре типа Пульфриха с дифференциальной кюветой вычисляли $dn/dc = 0.248$.

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

Динамические механические исследования пленок выполняли на приборе DMA-983 фирмы “DuPont” при частоте 1 Гц и скорости нагревания 1 К/мин. Для этих испытаний пленки получали прессованием при 180–250°C (в зависимости от состава сополимеров) и давлении 10–12 МПа.

Физико-механические свойства пленок исследовали на динамометре типа “Поляни”.

Термомеханические испытания образцов блок-сополимеров проводили по методике [14].

Температуру начала размягчения $T_{\text{размягч}}$ полимеров определяли на пленочных образцах в условиях одноосного растяжения на приборе, обеспечивающем поддержание строго постоянного напряжения в течение всего опыта.

Таблица 1. Влияние некоторых реагентов на изменение значений $\eta_{\text{пр}}$ ПАЭК на основе VI и I

Опыт, №	Реагент	Количество реагента, моль/моль звена полимера	$\eta_{\text{пр}}$, дL/g
1	—	—	0.88
2	K ₂ CO ₃	1.0	0.78
3	K ₂ CO ₃ + H ₂ O	1.0 + 5.0	0.78
4	I	1.0	0.88
5	I + K ₂ CO ₃	0.1 + 0.1	0.18
6	I + K ₂ CO ₃ + H ₂ O	1.0 + 1.0 + 5.0	0.17
7	I + Na ₂ CO ₃	0.1 + 0.1	0.58
8	I + Na ₂ CO ₃	1.0 + 1.0	0.26
9	I + Na ₂ CO ₃ + H ₂ O	1.0 + 1.0 + 5.0	0.30
10	VIII	1.0	0.84
11	VIII + K ₂ CO ₃	0.1 + 0.1	0.43
12	VIII + K ₂ CO ₃	1.0 + 1.0	0.36
13	VIII + K ₂ CO ₃ + H ₂ O	1.0 + 1.0 + 5.0	0.53
14	VIII + Na ₂ CO ₃	1.0 + 1.0	0.80
15	VIII + Na ₂ CO ₃ + H ₂ O	1.0 + 1.0 + 5.0	0.80
16	VI	1.0	0.88
17	VI + K ₂ CO ₃	1.0 + 1.3	0.80
18	VI + K ₂ CO ₃ + H ₂ O	1.0 + 1.3 + 5.0	0.76
19	KF	2.0	0.80
20	KF + H ₂ O	2.0 + 5.0	0.80

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В связи с тем, что синтез поликонденсационных полимеров может осложняться протеканием побочных реакций, нами были исследованы возможные обменные реакции, например, при взаимодействии соединения VI с I. Поскольку наиболее вероятным местом деструкции в цепи макромолекулы является простая эфирная связь, мы посчитали целесообразным исследовать возможность деструкции основной полимерной цепи под воздействием следующих реагентов: K₂CO₃ (в водной и безводной среде), I, VIII, калиевый и натриевый фенолят I и VIII (в водной и безводной среде), VI в присутствии K₂CO₃ (в водной и безводной среде) и при отсутствии последнего. Использование в качестве реагента VIII обусловлено тем, что последний может образовываться в результате реакции щелочного гидролиза соединения VI в условиях поликонденсации. Протека-

ние деструктивных реакций оценивали по изменению значений $\eta_{\text{пр}}$ ПАЭК. Из данных, представленных в табл. 1, видно, что существенное уменьшение значений $\eta_{\text{пр}}$ вызывают калиевый фенолят I (опыты 5, 6) и VIII (опыты 11–13), а также натриевый фенолят I (опыты 7–9). Натриевый фенолят VIII приводит к незначительной деструкции (опыты 14, 15). Следует отметить, что калиевый фенолят VIII меньше влияет на значение $\eta_{\text{пр}}$, чем калиевый фенолят I (ср. опыты 11–13 и 5, 6). Сопоставление значений $\eta_{\text{пр}}$ ПАЭК после воздействия калиевых и натриевых фенолятов обоих дифенолов показало, что натриевые фенолятвы вызывают протекание обменных процессов в меньшей степени, чем калиевые фенолятвы. Полученные данные можно объяснить тем, что более сильные деструктивные процессы происходят под влиянием более нуклеофильного реагента (например, фенолята менее кислого дифенола), в данном случае калиевого фенолята I. Незначи-

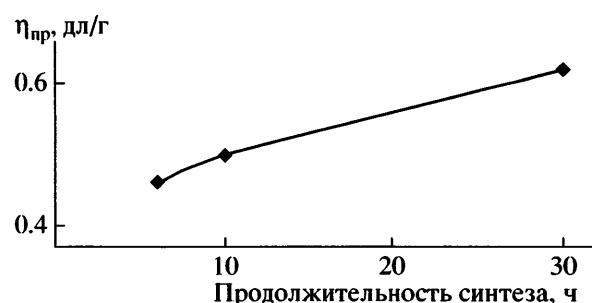


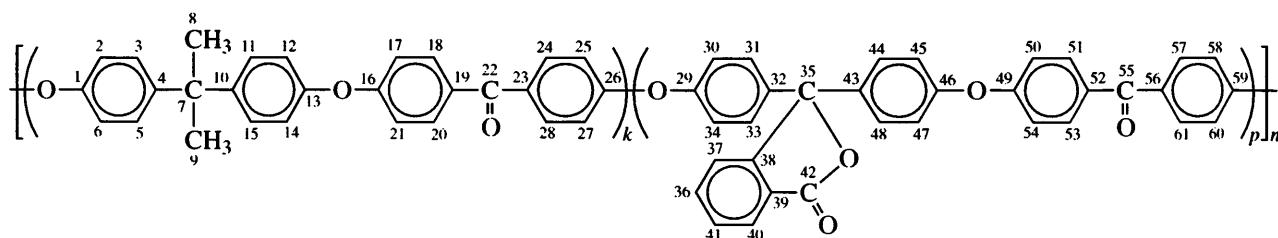
Рис. 1. Зависимость $\eta_{\text{пп}}$ блок-ко-ПАЭК от продолжительности синтеза (синтез по варианту А-1, (I + VI) + (II + VI), $k = 10$).

тельные деструктивные реакции вызывают K_2CO_3 , VI в присутствии K_2CO_3 как в водной, так и в безводной среде, KF в водной и безводной средах, а также соединение VIII. Под воздействием

соединений I, VI деструктивные процессы, по-видимому, не протекают вообще.

Результаты исследования обменных реакций, а также данные, полученные при исследовании полимеров, содержащих концевые реакционноспособные группы [13], были учтены и использованы для получения блок-сополимеров различными вариантами.

Применение варианта В для синтеза блок-сополимеров оказалось наиболее эффективным. Подтверждением этого является высокая ММ ($\eta_{\text{пп}} = 2.02$ дл/г) ПАЭК на основе соединений VI и I + II, имеющего блочное строение. Ниже в качестве примера приведены данные спектроскопии ЯМР ^{13}C для этого блок-сополимера в сравнении со статистическим сополимером на основе тех же соединений ($\eta_{\text{пп}} = 0.75$ дл/г) [15]:



($k : p = 0.5 : 0.5$).

В спектрах ЯМР ^{13}C блок-сополимера и статистического сополимера имеются отличия. Так, в случае статистического сополимера сигналы C(22) и C(55) представляют собой три синглетных сигнала при $\delta_C = 193.80, 193.88, 193.97$ м.д. с относительными интегральными интенсивностями 1, 2 и 1 соответственно, что обусловлено равновероятным распределением в макромолекуле фрагментов VI, имеющих различное окружение фрагментами дифенолов I и II (—I—VI—I—, I—VI—II—, II—VI—II—). В спектре ЯМР ^{13}C блок-сополимера сигналы C(22) и C(55), как и C(2) и C(6), C(3) и C(5), C(11) и C(15), C(12) и C(14), проявляются в виде двух сигналов одинаковой интенсивности. Сигналы C(22) и C(55) в блок-сополимерах наблюдаются в виде двух синглетов при $\delta_C = 193.86$ и 194.06 м.д., каждый из которых соответствует одному из блоков.

Спектры ЯМР 1H сополимеров статистического [15] и блочного строения в отличие от спектров ЯМР ^{13}C не позволяют обнаружить различие между ними.

При исследовании методом ЯМР-спектроскопии строения блок-ко-ПАЭК на основе VI и I + II, синтезированных разными вариантами, не удалось обнаружить существенных различий.

При синтезе блок-ко-ПАЭК из двух заранее полученных и выделенных "заготовок" блоков на основе VI и I + II, содержащих одновременно обе концевые функциональные группы —OH и —F (вариант А-1), была определена динамика изменения значений $\eta_{\text{пп}}$ во времени (рис. 1). Видно, что после 6 ч синтеза вплоть до 30 ч наблюдается незначительное увеличение $\eta_{\text{пп}}$ образующегося блок-сополимера от 0.46 до 0.62 дл/г. В интервале 6–30 ч зависимость имеет линейный характер. Меньшую скорость поликонденсации при синтезе блок-ко-ПАЭК по варианту А-1 предположительно можно объяснить несовместимостью двух "заготовок" блоков различного химического строения (низкомолекулярных полимеров на основе VI + I и VI + II)².

² Показано, что пленка, отформованная из раствора смеси двух гомо-ПАЭК, аналогичных по химическому строению "заготовкам" блоков, проявляет их явную несовместимость.

Таблица 2. Физико-механические свойства пленок блок-со-ПАЭК

Вариант синтеза	Тип блока	<i>k</i>	<i>T</i> [*] _{размягч} , °C	$\eta_{\text{пр}}^*, \text{дл}/\text{г}$ ($M_w \times 10^{-3}$)	$\bar{\sigma}_0$	$\bar{\sigma}_p$	$\bar{\varepsilon}_0$	$\bar{\varepsilon}_p$	$\bar{E} \times 10^{-3}$, МПа
					МПа		%		
A-1	(I + VI) + (II + VI)	10	155 (185**)	0.40	89	81	6	131	2.2
				0.50	87	85	7	185	1.7
				0.62 (43)	86	85	6	167	2.0
A-2	(II + VI) + (I + VI)	10	160	0.72 (63)	97	88	7	34	2.2
	(III + VI) + (I + VI)		170	0.92 (179)	94	88	7	61	2.2
	(IV + VI) + (I + VI)		140	0.92 (123)	82	92	7	239	2.0
Б	(I + VI) + (II + VI)	29	190	0.66	88	84	6	158	1.6
		10	—	0.34	—	61	—	4	1.8
B-1	(I + VI) + (II + VI)	29	170**	2.02	102	92	7	77	2.2
			140**	0.58***	102	93	7	21	2.2
B-2	(II + VI) + (I + VI)		155**	1.28	106	94	7	49	2.0
			175**	0.62***	103	87	7	20	2.0
B-1	(I + VI) + (II + VI)	10	165	1.06	88	84	7	128	1.6
B-2	(II + VI) + (I + VI)		165	1.00	98	88	6	110	1.9
B-1	(I + VI) + (III + VI)		180	0.84	101	90	7	177	2.1
B-2	(III + VI) + (I + VI)		180	0.84	97	84	6	78	2.0
B-1	(I + VI) + (IV + VI)		160	1.02	78	80	5	215	2.0
B-2	(IV + VI) + (I + VI)		160	1.00	70	67	5	91	1.9
B-1	(I + VI) + (V + VI)		135	0.94	84	76	7	103	1.8
B-2	(V + VI) + (I + VI)		135	0.68	89	75	7	84	1.7
Г	(I + VI) + (II + VI)	10	160	0.76	85	78	7	180	1.6
	(II + VI) + (I + VI)		160	0.64	82	79	6	208	1.8
	(I + VI) + (III + VI)		180	0.86	90	92	7	151	2.0
	(III + VI) + (I + VI)		180	0.84	86	89	7	168	2.0
	(I + VI) + (IV + VI)		140	0.76	74	87	6	239	1.6
	(IV + VI) + (I + VI)		140	0.62	75	79	6	134	1.8
	(I + VI) + (V + VI)		130	0.62	85	75	7	80	1.7
	(V + VI) + (I + VI)		130	0.64	73	73	7	100	1.7

Примечание. Для вариантов В и Г первым указан предварительно приготовленный блок; *k* – число повторяющихся звеньев.

* Определены из зависимости деформации пленки (растяжение) от температуры под действием постоянной нагрузки 2.1 МПа.

** Определены методом термомеханического анализа при нагрузке 0.1 МПа. За *T*_{размягч} принята температура, соответствующая точке пересечения касательных к ветвям термомеханической кривой в области начала течения.

*** Регулирование ММ образующегося полимера осуществляли путем введения VII (мольное соотношение дифенол : VI : VII = 1 : 0.985 : 0.03) на заключительной стадии поликонденсации.

Основные типы синтезированных блок-со-ПАЭК и некоторые физико-механические свойства представлены в табл. 2. Все использованные варианты синтеза блок-со-ПАЭК обеспечивают образование полимеров с высокой ММ. Наиболее благоприятным для синтеза регулярно-чередующихся блок-со-ПАЭК является вариант А-1. Получение высокомолекулярных блок-со-ПАЭК в наибольшей степени затрудняется сложностью точного соблюдения стехиометрии функци-

ональных групп, поскольку их количество в олигомерах намного меньше, чем в мономерах, и точность определения содержания функциональных групп и их дозирования понижается.

Представленные в табл. 2 результаты свидетельствуют о влиянии на термомеханические и механические свойства блок-со-ПАЭК не только их химического строения, но и варианта синтеза. Несмотря на отличия, наблюдающиеся в термо-

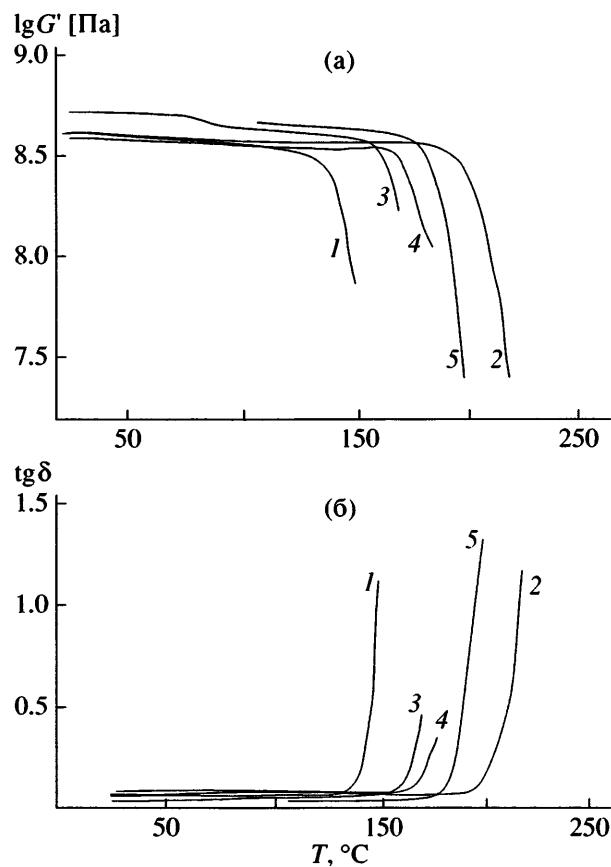


Рис. 2. Температурная зависимость модуля накопления (а) и тангенса угла механических потерь (б) гомо- (1, 2) и блок-сополимеры (3–5). 1 – гомополимер на основе I и VI, 2 – гомополимер на основе II и VI, 3 – блок-сополимер на основе I + VI и VI, $k = 10$, 4 – блок-сополимер на основе II + VI и VI, $k = 29$, 5 – блок-сополимер на основе II + VI и I + VI, $k = 29$.

механических и механических свойствах, не обнаружено отдельных температурных переходов, характерных для каждого из блоков. Возможно, это обусловлено либо недостаточной длинной блоков, либо протеканием при поликонденсации обменных реакций фенолятов с простой эфирной связью, сглаживающих различия. Наиболее наглядное представление о температурных переходах получено при исследовании полимерных образцов методом механических потерь.

На рис. 2 представлены зависимости модуля накопления $\lg G'$ (рис. 2а) и тангенса угла механических потерь $\tg \delta$ (рис. 2б) от температуры для гомо- и блок-сополимеров. Из рис. 2а видно, что наибольшим значением $\lg G'$ в интервале температур от 20 до 110°C обладает регулярно чередую-

щийся блок-сополимер А-1 (I + II, $k = 10$) (кривая 3). Остальные гомо- и блок-сополимеры (кривые 1, 2, 4 и 5) имеют примерно одинаковый $\lg G'$ 20–110°C. В области повышенных температур (от 120 до 180°C) наибольшим $\lg G'$ обладает блок-сополимер Б (II + I, $k = 29$) (кривая 5). Анализ данных, приведенных на рис. 2б, показывает, что все гомо- и блок-сополимеры характеризуются резким подъемом значений $\tg \delta$ в области повышенных температур, что связано с расстекловыванием образцов. При этом значения $\tg \delta$ примерно одинаковы для всех образцов вплоть до $T_{\text{размягч}}$ и составляют величину порядка 0.07, т.е. все полимеры обладают небольшими механическими потерями в области, предшествующей температуре расстекловывания. Наименьшую $T_{\text{размягч}}$ имеет гомо-ПАЭК на основе I (кривая 1) (~130°C), а наибольшую – гомо-ПАЭК на основе II (кривая 2) (~200°C). Это является закономерным, поскольку введение в полимерную цепь фрагментов II способствует росту значений $T_{\text{размягч}}$. Для каждого из образцов в интервале температур от 25°C до температуры расстекловывания не отмечено никаких промежуточных максимумов $\tg \delta$, что в случае блок-сополимеров указывает на недостаточную длину блоков. При переходе от гомо-ПАЭК на основе VI и I (кривая 1) к регулярно-чередующемуся блок-сополимеру А-1 (I + II, $k = 10$) (кривая 3) наблюдается возрастание $T_{\text{размягч}}$ до 160°C. Дальнейшее увеличение $T_{\text{размягч}}$ отмечено для блок-сополимера Б (I + II, $k = 29$) (кривая 4) и блок-сополимера Б (II + I, $k = 29$) (кривая 5). Характер температурных зависимостей свидетельствует о том, что в регулярно-чередующемся блок-сополимере А-1 (I + II, $k = 10$) (рис. 2б) проявляется только блок на основе I, имеющий меньшую $T_{\text{размягч}}$. В случае блок-сополимера Б (I + II, $k = 29$) и (II + I, $k = 29$) заметно проявляется блок с $k = 29$, который был синтезирован предварительно. Различие температурных переходов (кривые 4 и 5 на рис. 2) в образцах этих двух блок-сополимеров наглядно демонстрирует влияние варианта синтеза. При этом в блок-сополимерах не наблюдается дополнительных пиков потерь.

Таким образом, вариант синтеза, а также химическое строение блок-сополимеров оказывают существенное влияние на их $T_{\text{размягч}}$ и механические свойства пленок, что открывает широкие

возможности регулирования свойств изделий из блок-со-ПАЭК, прежде всего кардового типа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Goto Yoshihisa* // Kogyo Zairyo, Eng. Mater. 1985. V. 33. № 1. P. 80.
2. *Mair Hans J.* // Kunststoffberater. 1998. V. 43. № 6. P. 14.
3. *Clendinning R.A., Kelsey D.R., Winslow P.A., Youssefi M., Cotter R.J., Matzner M., Kwiatkovski G.T.* // Macromolecules. 1993. V. 26. № 5. P. 2361.
4. *Harris J.E., Winslow P.A., Botkin J.H., Maresca L.M., Clendinning R.A., Cotter R.J., Matzner M., Kwiatkovski G.T.* // Macromolecules. 1993. V. 26. № 5. P. 2366.
5. *Buorgeois Y., Charlier Y., Devaux J., Legras R.* // Polymer. 1996. V. 37. P. 5503.
6. *Shibata M., Cao J., Yosomiya R.* // Polymer. 1997. V. 38. № 12. P. 3103.
7. *Liu Q., Zhang Y., Wang D., Qin S., Jiang Z., Wu Z.* // Polym. Prepr. 2002. V. 43. № 2. P. 1124.
8. Салазкин С.Н., Калачев А.И., Коршак В.В., Виноградова С.В. М., 1975. 22 с. Деп. в ВИНИТИ 14.04.75, № 1064.
9. 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.
10. 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.
11. Шапошникова В.В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС РАН, 1993.
12. Dunlop R.D., Gardner J.H. // J. Am. Chem. Soc. 1933. V. 55. № 4. P. 1665.
13. Шарапов Д.С., Шапошникова В.В., Салазкин С.Н., Мамедова И.А., Дубровина Л.В., Благодатских И.В., Бабушкина Т.А. // Изв. РАН. Сер. хим. 2004. № 9. С. 1958.
14. Цетлин Б.Л., Гаврилов В.И., Великовская Н.А., Кочкин В.В. // Завод. лаб. 1956. Т. 22. № 3. С. 352.
15. Шапошникова В.В., Салазкин С.Н., Донецкий К.И., Горшков Г.В., Шарапов Д.С., Мамедова И.А., Петровский П.В., Аскадский А.А., Бычко К.А., Казанцева В.В., Краснов А.П., Афоничева О.В., Ткаченко А.С., Генина М.М. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 6. С. 925.

Synthesis of Amorphous Block Copoly(arylene ether ketones) and Their Characterization

V. V. Shaposhnikova, D. S. Sharapov, I. A. Kaibova, V. V. Gorlov, S. N. Salazkin, L. V. Dubrovina, T. P. Bragina, V. V. Kazantseva, K. A. Bychko, A. A. Askadskii, A. S. Tkachenko, G. G. Nikiforova, P. V. Petrovskii, and A. S. Peregudov

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

e-mail: vsh@ineos.ac.ru

Abstract—Exchange reactions that may proceed in the course of polycondensation during formation of a polymer from 4,4'-difluorobenzophenone and 4,4'-(isopropylidene)diphenol have been studied. It has been shown that the molecular mass of the polymer decreases under the action of 4,4'-(isopropylidene)diphenol diphenolate. The nucleophilic substitution of the activated aryl halide in DMAA in the presence of potassium carbonate yields high-molecular-mass block copoly(arylene ether ketones) based on 4,4'-difluorobenzophenone and a number of bisphenols. It was been demonstrated the synthetic procedure and the chemical structure of block copoly(arylene ether ketones) strongly affect the onset temperature of softening and the mechanical characteristics of the films based on these polymers.