

УДК 678

## СИНТЕЗ ПОЛИЭФИРКЕТОНОВ И ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНОВ

**Саламов А.Х., Микитаев А.К., Беев А.А., Беева Д.А.**

*Кабардино-Балкарский госуниверситет им. Х.М. Бербекова,*

*Нальчик, e-mail: a.salamov2015@mail.ru*

Ароматические полиэфиркетоны в последние годы занимают значимое положение среди других термопластичных полимеров. Это объясняется тем, что они обладают уникальным сочетанием свойств: ударной вязкости, термоокислительной стабильностью, стойкостью к действию растворителей, электрической прочностью, огнестойкостью, а также сохранением своих физико-химических свойств при высоких температурах. Ароматические полиэфиркетоны в настоящее время с успехом синтезируются с использованием реакции Фриделя – Крафтса. Важными преимуществами синтеза ароматических полиэфиров по реакции Фриделя – Крафтса перед другими являются, прежде всего, относительно мягкие условия поликонденсации (температура, как правило, до 100°C) и возможность использования недорогих исходных веществ. Существуют два способа синтеза ароматических полиэфиркетонов: электрофильный и нуклеофильный, каждый из которых обладает своими преимуществами и недостатками. В статье проведен сравнительный анализ преимуществ и недостатков электрофильного и нуклеофильного способов синтеза полиэфиркетонов и полиэфирэфиркетонов.

**Ключевые слова:** полиэфирэфиркетон, полиэфиркетон, электрофильный метод, нуклеофильный метод

## SYNTHESIS OF POLYETHERKETONES AND POLYETHERETHERKETONES

**Salamov A.Kh., Mikitaev A.K., Beev A.A., Beeva D.A.**

*Kabardino-Balkarian State University n.a. Kh.M. Berbekova, Nalchik, e-mail: a.salamov2015@mail.ru*

Aromatic polyetherketone in recent years occupied a prominent position among other thermoplastic polymers. This is because they possess a unique combination of toughness, thermo-oxidative stability, resistance to solvents, mechanical strength, fire resistance, and maintain their physicochemical properties at high temperatures. Aromatic polyetherketone currently successfully synthesized using the reaction Friedel. Important advantages of the synthesis of aromatic polyesters by the reaction of the Friedel-Crafts over the other are relatively mild polycondensation conditions (temperature, typically up to 100°C) and the possibility of using inexpensive starting materials. There are two ways of synthesis of aromatic polyetherketones: electrophilic and nucleophilic, each of which has its own advantages and disadvantages. The article provides a comparative analysis of the advantages and disadvantages of electrophilic and nucleophilic methods for the synthesis of polyetherketones and polyetheretherketones.

**Keywords:** polyetherketone, polyetheretherketone, electrophilic method, nucleophilic method

Перспективы современного технического развития показывают, что синтетические полимеры, к которым относятся ароматические полиэфиркетоны, займут в будущем одно из ведущих мест по объему производства из-за ряда их высоких физико-механических и теплофизических характеристик [8, 10, 11, 24, 27, 31, 41]. Эти уникальные полимеры появились на рынке относительно недавно и нашли большое применение в различных отраслях техники и промышленности, от автомобильной до космической. В наибольшем количестве их производят в Англии, Китае, США, Японии [7, 12].

Полиэфирэфиркетоны имеют в ряду термопластов одну из самых высоких температур плавления (330–360°C). При этом их химическое строение, которое состоит из соединенных между собой атомов кислорода фениленовых колец или атомов кислорода и карбонильных групп, обеспечивает высокую прочность и гибкость макромолекул. К настоящему времени имеется необходимый объем информации, дающий возможность представлять взаи-

мосвязь структуры и свойств полиэфирэфиркетонов [9].

Ароматические полиэфиркетоны можно с успехом синтезировать, используя реакцию Фриделя – Крафтса, а также по механизмам синхронного бимолекулярного нуклеофильного замещения атомов галогенов в арилгалогенидах различными бисфенолятами активных металлов [3, 34].

Ароматические полиэфиркетоны обладают превосходной термостойкостью, химической стойкостью, технологичностью формования, механическими и электрическими свойствами [4].

Реакции электрофильного замещения, лежащие в основе получения ароматических полиэфиров по способу Фриделя – Крафтса, исследованы в настоящий момент в полной мере. В таких процессах при синтезе полисульфонов применяют диарилсульфохлориды [22], а в случае синтеза полиэфиркетонов используют тере-, изофталоилхлорангидриды и др. Они, как правило, взаимодействуют с дифенилоксидом и его производными, нафталином, дифенилсульфидом и т.д. [42].

Реакции поликонденсации при синтезе ароматических полиэфиров проводят, как правило, в таких растворителях, как N,N-диметилацетамид, N,N-диметилформамид, трифторметансульфокислота, полифосфорная кислота, а также в присутствии катализаторов – кислот и оснований Льюиса, таких как тетрабутиламмонийбромид, тетрабутиламмонийхлорид, фторид бора, хлорид алюминия и т.д. Чаще всего таким способом получают полиариленэфиркетоны [26, 36, 43, 44].

Важными преимуществами синтеза ароматических полиэфиров по реакции Фриделя – Крафта перед другими являются относительно мягкие условия поликонденсации (температура, как правило, до 100 °С) и возможность использования недорогих исходных веществ. В этих процессах в качестве одного из мономеров применяют недорогой дифенилоксид, хотя высокомолекулярный полиэфир из него не получается.

Одним из недостатков синтеза полиэфиркетонов методом электрофильной поликонденсации является явление кристаллизации во время проведения процесса, что имеет место в таких растворителях, как дисульфид углерода, хлористый метилен, нитробензол.

Из-за низкой растворимости в растворителях полиэфиркетоны выпадают в осадок, нарастание молекулярной массы не происходит [14, 17]. Было предложено использовать в таких реакциях [16] плавиковую кислоту в качестве растворителя. Если сочетать последнюю с фтористым бором [32], удастся получать высокомолекулярные полиариленэфиркетоны.

Недостатками электрофильного способа синтеза ПЭК также являются: выделение побочного низкомолекулярного продукта – хлороводорода, склонность к загрязнению полимера солями металлов, ухудшающих полезные свойства полиэфиров, использование дорогих реактивов (например, галогенангидридов кислот).

Во время получения ароматических или жирно-ароматических полиэфиров нуклеофильным методом простая эфирная связь образуется в ходе реакции поликонденсации бисфенолятовдифенолов с соответствующими дигалогенпроизводными. Эта реакция в зависимости от строения активированного дигалогенпроизводного протекает по механизму нуклеофильного ароматического замещения или нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода.

Оптимальные условия синтеза полимеров данным методом определяются рядом сходных факторов: химической природой

функциональных групп, химическим строением нуклеофильного реагента, природой растворителя, концентрацией и соотношением реагирующих веществ, характером побочных реакций, природой добавок, катализатора и температурой.

Наиболее значимым преимуществом метода получения полиариленэфиркетонов по реакции нуклеофильного замещения является применение разных дифенолов, которые дают возможность синтеза соединений разного молекулярного дизайна и при этом возможность изменять свойства конечных продуктов в желаемых направлениях. Здесь тоже имеются свои недостатки, к коим следует отнести ограниченную растворимость полиэфиров, особенно кристаллического строения, в наиболее доступных дешевых растворителях, трудную удаляемость побочных галогенидов щелочных и щелочно-земельных металлов из полимеров. Но при всем этом очистку полиэфиркетонов от низкомолекулярных продуктов в данных процессах легче проводить, чем при синтезе электрофильным способом.

Из изложенного выше можно заключить, что синтез полиэфиркетонов и его отмывку от ионов в методическом плане проводить легче, чем при синтезе электрофильным методом. Можно предположить, что этот метод (нуклеофильный) в будущем получит большее распространение, чем электрофильный.

Наибольшее распространение получил способ синтеза полиэфиркетонов реакцией дифенолов с 4,4'-дихлорбензофеноном и 4,4'-дифторбензофеноном [21, 28, 40]. Используя объемистые мономеры, а также вводя заместителей различной природы в ароматическое кольцо, можно синтезировать полиэфиры с улучшенной растворимостью и высокими молекулярными массами [5, 23, 30].

В качестве реакционной среды при синтезе полиэфиркетонов и полиэфирэфиркетонов методом нуклеофильной поликонденсации используют диполярные органические растворители, такие как диметилсульфоксид, диметилацетамид, диметилформамид, диметилсульфон, метилпирролидон. В качестве катализаторов используют, как правило, тщательно высушенные карбонаты, гидрокарбонаты, гидроксиды, гидриды, фториды активных металлов. Полиэфиры получают в среде газообразного азота или аргона при ступенчатом повышении температуры от 100 до 400 °С. Предложено использовать [19] в качестве регуляторов роста полимерной цепи одноатомные фенолы различного строения.

В относительно мягких условиях получают полиэфиркетоны и полиэфирэфиркетоны [33, 37, 38]. По этому методу получены ароматические полиэфиркетонсульфоны, способные к образованию трехмерных структур из дифенилового эфира или 4,4'-дифеноксидифенилсульфона и дихлорангидрида бутадиена-1,3, тере- и изофталоилдихлорангидридов в присутствии кислот Льюиса.

Реакцией поликонденсации ароматических эфиров и тиоэфиров с галогенангидридами карбоновых кислот получены [13, 25, 29, 39] ароматические полиэфиркетоны и их тиопроизводные при температурах  $-10...+100^{\circ}\text{C}$ . Роль катализаторов выполняют основания и кислоты Льюиса.

Используя хлористый алюминий в качестве катализатора, проводят синтез ароматических полиэфиркетонов по реакции Фриделя – Крафта [2, 20] из дифенилоксида, дифенилсульфида и соединений электрофильной природы, таких как дихлорангидриддифенилоксидикарбоновой кислоты, 4-феноксидбензоилхлорид, дихлорангидрид угольной кислоты, дихлорангидрид терефталевой кислоты. Реакцию проводят в таких растворителях, как 1,2-дихлорэтан, хлористый метилен, нитробензол. Температурный диапазон составляет от  $-70$  до  $+40^{\circ}\text{C}$ .

Синтез полиэфиркетонов реакцией поликонденсации проводят [35] также и в расплаве. Таким способом получают полиэфир при температурах  $220-280^{\circ}\text{C}$  из триметилсилоксановых эфиров различных бисфенолов и 4,4'-дифтордифенилкетона, используя в качестве катализатора фторид цезия. Если проводить указанную реакцию без катализатора, даже при более высоких температурах, олигомеры, а тем более и полимеры не образуются. Полученные в присутствии катализатора полиэфиркетоны имеют температуры плавления  $240-422^{\circ}\text{C}$ , температуры стеклования  $150-185^{\circ}\text{C}$ , температуры 10%-ных потерь массы составляют  $420-550^{\circ}\text{C}$ .

Обладающие повышенной растворимостью и показателями механических свойств, полиэфиркетоны и полиэфирэфиркетоны получают [15] сульфированием оксидом серы (VI) соответствующих полимеров в среде дихлорэтана. Сульфированные таким образом полиэфирсы дают из раствора прочные пленочные образцы.

Взаимодействием гидрокситиофенолов и других дифункциональных соединений, содержащих серу, с дигалогенбензофенонами получены [18] политиоэфиркетоны в органических полярных растворителях. Реакцию проводят в инертной среде (азот или аргон) при температурах  $320-410^{\circ}\text{C}$  с ис-

пользованием катализаторов – гидроксидов, гидрокарбонатов или карбонатов элементов главной подгруппы I группы периодической системы.

Авторы [6] предложили способ получения простых ароматических полиэфиркетонов реакцией нуклеофильного замещения в апротонных диполярных растворителях (АДПР), протекающей при взаимодействии дифенолята 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропана (диана) с дигалогенбензофенонами в апротонном диполярном растворителе. Способ заключается в том, что синтез полиэфиркетона протекает в безводном диметилсульфоксиде в два этапа. На первом этапе реакцией диана с 4,4'-дихлорбензофеноном (мольное соотношение 1:0,5) при концентрации раствора  $C = 1$  моль/л по диану в течение 1 часа после азеотропной отгонки воды при температуре  $185^{\circ}\text{C}$  в присутствии твердого порошкообразного гидроксида калия получают калиевый дифенолятный димер со структурой дифеноксидного аниона  $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$ . На втором олиго-полимерном этапе добавляют смесь 4,4'-дифторбензофенона и 4,4'-дихлорбензофенона с прокаленным и измельченным  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (мольное соотношение диан: 4,4'-дифторбензофенон: 4,4'-дихлорбензофенон:  $\text{K}_2\text{CO}_3 = 1:0,5:0,005:0,15$ ) в безводном диметилсульфоксиде, оптимальная концентрация реакционной смеси на данном этапе в пересчете на диан составляет 0,5 моль/л. Продолжительность реакции составляет 6–7 часов. Предлагаемый непрерывный двухэтапный способ позволяет оптимизировать, интенсифицировать и существенно удешевить процесс получения полиарилэфиркетона (ПАЭК) за счет замены диметилацетамида на диметилсульфоксид и половины требуемого для реакции 4,4'-дифторбензофенона на 4,4'-дихлорбензофенон.

Авторы [1] также предложили способ получения полиэфиркетонов (РЕЕК). Данное изобретение характеризуется тем, что на основе характеристики, что карбонат натрия имеет низкую активность при формировании соли с дифенолом, форполимер с однородной молекулярной массой получают поликонденсацией карбоната натрия и дифторбензофенона. Карбонат натрия используется только в качестве конденсирующего агента, что позволяет экономить сырье для производства РЕЕК продукта, а также уменьшает примеси и улучшает качество продукта. Процесс получения продукта РЕЕК с использованием карбоната натрия в качестве единственного агента конденсации является идеальным методом для производства РЕЕК продукта.

Таким образом, из изложенного можно заключить, что к настоящему времени осуществлен синтез многочисленных полиэфиркетонов и полиэфирэфиркетонов, обладающих уникальными эксплуатационными характеристиками, но в то же время работы в этом направлении нуждаются в существенной доработке, особенно в вопросах воспроизводимости результатов синтеза.

### Список литературы

1. Заявка EP 20080870899 (Китай). Способ получения полиэфирэфиркетона // ГуйжунВу, YuningCe. – Цзилинь Zhongyan High Performance Plastic Co, Ltd, 21.01.2015.
2. Заявка ФРГ № 3700808 // Способ получения полиэфиркетонов. – РЖХ 1989. 9С490П.
3. Заявка 63-120730 (Япония) // Ударопрочные ароматические полиэфиркетоны. – РЖХ 1989. 9С485П.
4. Заявка (США) US 7217780 B2. 10/498096. Полиэфиркетон и способ его получения. МасахироТорида. Оpubл. 15.05.2007.
5. Заявка 60-101119 (Япония). Способ получения ароматических полиэфиркетонов. – РЖХ 1996. 14С466П.
6. Казанчева Ф.К., Квашин В.А., Микитаев А.К., Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б. Способ получения полиэфиркетона // Патент России № 2388768. – 2010.
7. МацуоСигэру, МуракамиСигэси, КаяноСинси. Получение полиэфиркетона. Заявка 2247221. Япония, № 64-68168; Заявл. 20.3.89; Оpubл. 3.10.90.
8. Полиэфирэфиркетон. – Коце дзайре. – 1987. – Т. 34. – № 9. – С. 108–109. РЖХ. 1987. 10Т108.
9. Саламов А.Х., Микитаев А.К., Беев А.А., Беева Д.А., Кумышева Ю.А. Полиэфирэфиркетоны (ПЭЭК) как представители ароматических полиарилэфиркетонов // Фундаментальные исследования. – 2016. – № 1. – С. 63–66.
10. Терио С. Свойства и применение специальных пластмасс // Полиэфиркетон. Коце дзайре. – 1982. – Т. 30. – № 9. – С. 32–34. РЖХ. 1983. 12Т57.
11. Шарапов Д.С., Шапошникова В.В., Салазкин С.Н. Синтез полиарилэфиркетонов в высококипящих амидных растворителях // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2004. – Т. 46. – № 4. – С. 639–643.
12. Шарапов Д.С., Шапошникова В.В., Салазкин С.Н. Влияние условий конденсации на синтез полиарилэфиркетонов // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2003. – Т. 45, № 1. – С. 113–116.
13. Attwood T.E. e.a. Am. Chem. Soc. Polymer Prepr. – 1979. – Vol. 20. – № 1. – P. 191.
14. Bas C., Grillet A.C., Thimon F., Albekola N.D. Crystallization kinetics of poly (aryl ether ketone): Time-temperature-transformation and continuous-cooling-transformation Diagrams // Eur.Polym.J. – 1995. – № 31 10. – P. 911–921.
15. Blockpolymer scontainingapoly (aryether ketone) and methods for their production / Clendinning R.A., Harris J.E., Kelscy D.R., Matzner M., Robeson L.M., Winslow P.A., Maresca L.M // Patent 4774296 (US). 1988.
16. Bourgeois Y., Devaux G., Legras R., Parsons I.W. Synthesis of a solublepoly (ether ketone) prepolymer // Polymer. – 1996. – Vol. 37, 14. – P. 3171–3176.
17. Cao I.K., Su W.C., Wu Z.W.a.o. Crystallization behavior of poli (etehketone) poli (etersulfone) Sutton copolymer. Polymer. – 1996. – № 37, 20. – P. 4579–4584. – Russian Chemical Journal. – 1997. – № 22. – P. 48.
18. Colquhoun H.M., Lewis D.F. Polymer. – 1988. – Vol. 29. – № 10. – P. 1902.
19. Colquhoun H.M., Lewis D.F. In: Spes. Polym. 88: 3rd Int. Conf. New Poly. Mater., Guildford. – 1988. – P. 89.
20. Corfield G.C., Wheatley G.W. In: Spes Polym. 88: 3rd Int. Conf. New Poly. Mater., Guildford. – 1988. – P. 68.
21. DonaldR. Kelsey. Способ получения простых полиарилэфиркетонов в присутствии солей лантанидов, щелочных и щелочноземельных металлов // Патент США. 4774311– 1989.
22. Gileva N.G., Zolotuchin M.G., Salaskin S.N. Syntheses von aromatischen PolyketonendurchF llungspolykondensation / Actapolym. – 1988, 39. – № 1. – P. 452–455.
23. Gileva N.G. e.a. Acta Polymer. – 1988. – Vol. 39. – № 8. – P. 452.
24. Hamciuc Corneliu, Bruma Maria, Klapper Marcus. Sulfonatedpoly (etherketone)s containing hexafluoroisopropylidengroups // J.Macromol.Sci. A. – 2001. 38. – № 7. – P. 659–671, 4. Библ. 22. Англ. US. ISSN 1060-1325.
25. Helmut Keul, Martin Möller, Nicolas Pasquier, LukUbags. Полимеры, содержащие ароматические группы // ПатентАнглии № 1541568. – РЖХ 1980. 1С363П.
26. Hoffman U., Kiapper M., Mullen K. Способ получения ароматических полиэфиркетонов // Патент (Германия). № 4332964 A11982.
27. ICI: lavenizestaut polymers de specialite. Rev.gen. cauchetplast. – 1986. 63. – № 663. – P. 151–154. РЖХ. 1987.6Г364.
28. Jovu M., Marinescu G.Rev. Chim. – 1981. – Vol. 32, № 2. – P. 1151.
29. Kricheldorf H.R., Bier G. Polymer – 1984. – Vol. 25. – № 8. – P. 1151.
30. Lee J., Marvel C.S. J Polymer Sci.: Polymer Chem. Ed. – 1983. – Vol. 1. – № 8. – P. 2189.
31. May R.Jn. Proc. 7-th Ann. Conf. Kempston. – 1984. – P. 313.
32. Mehmetalkan A.A., Hay Y.N. The crystallinity of peer-composites // Polymer. – 1993, 34. – № 16. – P. 3531.
33. Mitsuree U., Nasaki S. Macromolecules. – 1987. Vol. 20. – № 11. – P. 2675.
34. Norio Yagi, Hideki Matsumura, Tatsuhiro Aoyagi, IkyjiKishi. // Process for preparing an aromatic polymer in the presence of an inert nonpolar aromatic reaction lubricant // Patent US № 4110314. – 1979.
35. Ogawa T., Marvel C.S. JPolymerSci.: Polymer Chem. Ed. – 1985. – Vol. 23. – № 4. – P. 1231.
36. Patent 3442857 (США). Boron trifluoride-hydrogen fluoride catalyzedsynthesis of poly(aromatic sylfone)and poly(aromatic ketone)polymers / Thornton R.L. // 1969.
37. Patel H.G. e.a. J.Macrom. Sci. – 1987. – Vol. A24. – № 7. – P. 835.
38. Percec V., Nana H.J. Polymer Sci. – 1988. – Vol. A.26. – № 3. – P. 783.
39. Robert A. Clendinning, George T. Kwiatkowski. Полиарилэфиркетоны // Патент США № 4687833. – РЖХ, 1988. 12С56П.
40. Sankaran V., Marvel C.S. J Polymer Sci.: Polymer Chem. Ed. – 1979. – Vol. 17. – № 12. – P. 3949.
41. Shinyama K., Fujita S. Dielectric and thermal properties of irradiated polyetheretherketone. IEEE Trans / Dielec. And Elec. Insul. – 2001. – № 3. – P. 538–542.
42. Song Caisheng, CaiMingzhong, Zhou Liyun. Acta. Polym. sin. – 1995. – № 1. – P. 99–103.
43. Takata T., Endo T. Syntesus of avelnaphtalene-based poly (arylene ether ketone) with high sociability and thermal stability / Macromolecules. – 1994. – 27. – № 12. – P. 3447–3448.
44. Yansons V., Gors H.S. – World Patent 8 403 891, 1984 // Chem. Abstr. – 1985. – P. 102, 204, 469.