

**Для цитирования:**

Саламов А.Х., Микитаев А.К., Беев А.А., Беева Д.А., Лигидов М.Х., Пахомов С.И. Получение полиариленэфиркетонов реакцией нуклеофильного замещения. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 7. С. 4–16.

**For citation:**

Salamov A.Kh., Mikitaev A.K., Beev A.A., Beeva J.A., Ligidov M.Kh., Pakhomov S.I. Polyaryleneethersulphones obtaining with reaction of nucleophilic substitution. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 7. P. 4–16.

УДК 541.6:547

**А.Х. Саламов, А.К. Микитаев, А.А. Беев, Д.А. Беева, М.Х. Лигидов, С.И. Пахомов**

Али Хасмагоматович Саламов (✉)

Кафедра химии, Ингушский государственный университет, ул. Магистральная, 39, м/о Гамурзиево, Назрань, Республика Ингушетия, Российская Федерация, 386132

E-mail: a.salamov2015@mail.ru (✉)

Абдулах Касбулатович Микитаев, Ауес Ахмедович Беев, Мухамед Хусенович Лигидов

Кафедра органической химии и высокомолекулярных соединений, Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, ул. Чернышевского, 173, Нальчик, Кабардино-Балкарская Республика, Российская Федерация, 360004

E-mail: difenol@mail.ru, ligidov1953@mail.ru

Джультета Анатольевна Беева

Кафедра биохимии и химической экологии Института химии и биологии, Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, ул. Чернышевского, 173, Нальчик, Кабардино-Балкарская Республика, Российская Федерация, 360004

E-mail: d.beeva@mail.ru

Сергей Иванович Пахомов

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Каширское шоссе, 31, Москва, Российская Федерация, 115409

E-mail: pakhomov@mail.ru

**ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИАРИЛЕНЭФИРКЕТОНОВ РЕАКЦИЕЙ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ\***

*В статье рассмотрены исследования влияния условий синтеза на молекулярную массу полиариленэфиркетонов (ПАЭК), получаемых реакцией нуклеофильного замещения активированного арилгалогенида. Подробно проанализированы работы, посвященные получению простых полиэфиров (ПАЭК и полиариленсульфонов) методом нуклеофильного замещения.*

**Ключевые слова:** синтез, полиариленэфиркетон, полиариленсульфон, нуклеофильное замещение

---

\* Обзорная статья

**A.Kh. Salamov, A.K. Mikitaev, A.A. Beev, J.A. Beeva, M.Kh. Ligidov, S.I. Pakhomov**

Ali Kh. Salamov (✉)

Department of Chemistry, Ingush State University, Magistralnaya str., 39, Gamurzievo, Nazran, 386132, Ingush Republic, Russia

E-mail: a.salamov2015@mail.ru (✉)

Abdulakh K. Mikitaev, Aues A. Beev, Mukhamed Kh. Ligidov

Department of Organic Chemistry and Macromolecular Compounds, Kh.M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University, Chernyshevskogo str., 173, Nalchik, 360004, Kabardino-Balkarskaya Republic, Russia

E-mail: difenol@mail.ru, ligidov1953@mail.ru

Julietti A. Beeva

Department of Biochemistry and Chemical Ecology, Institute of Chemistry and Biology Education, H.M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University, Chernyshevskogo str., 173, Nalchik, 360004, Kabardino-Balkarskaya Republic, Russia

E-mail: d.beeva@mail.ru

Sergey I. Pakhomov

National Research Nuclear University "MIPHI", Kashirskoe highway, 31, Moscow, 115409, Russia

E-mail: pakhomov@mail.ru

## **POLYARYLENEETHERKETONES OBTAINING WITH REACTION OF NUCLEOPHILIC SUBSTITUTION**

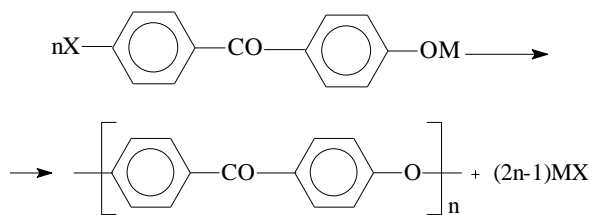
*The article deals with the study of influence of the synthesis conditions on the molecular weight of polyaryleneetherketones (PAEK), received with nucleophilic substitution reaction of activated aryl halide. The synthesis of PAEK with the nucleophilic substitution reaction carried out as partially hydrolyzed homopolycondensation of phenolates and aromatic dihalides containing a carbonyl group in the molecule and derivatives of polycondensation of aromatic bisphenols with activated aromatic dihalides, and aromatic nitro compounds. The nucleophilic substitution of halogen in aryldihalogen proceeds through formation of Meisenheimer complex, where the negative charge of the electron-electron ring stabilizes the group. The high efficiency of the synthesis of PAEK with nucleophilic substitution reaction is mainly determined with several factors, the main of which are: 1) the structure of the starting monomers; 2) the nature of the solvent; 3) the nature of phenolate; 4) side reactions. For these materials it was revealed that the ratio of nucleophilic and electrophilic reagents has pronounced effect on the molecular weight of the obtained polymer, without affecting the poly dispersion. PAEK synthesis processes are optimized by controlling the replacement of some of the monomers, the temperature and concentration of reactants change. It was shown that the polyarylene ether ketones and copolymers have a high thermal heat resistance, mechanical properties. They show considerable heat resistance in air, capable of forming a transparent film and melts. Thus, data of literature review show that the nucleophilic substitution reaction is promising for PAEK synthesis of various chemical structures and produces polymers having valuable properties.*

**Key words:** synthesis, polyaryleneetherketone, polyarylether, nucleophilic substitution

Существует несколько способов получения полиариленаэфиркетонов, каждый из которых имеет свои достоинства и недостатки. Одним из таких способов является синтез ПАЭК реакцией нуклеофильного замещения.

Синтез ПАЭК реакцией нуклеофильного замещения осуществляют:

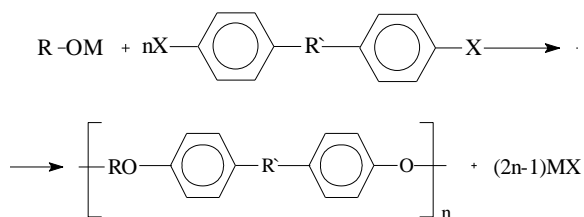
1) гомополиконденсацией фенолятов частично гидролизованных ароматических дигалогенидов, содержащих в молекуле карбонильную группу (схема 1);



где X = F, Cl; M = Na, K

Схема 1  
Scheme 1

2) поликонденсацией производных ароматических бисфенолов с активированными ароматическими дигалогенидами, а также ароматическими нитросоединениями (схема 2):



где X = F, Cl, NO<sub>2</sub>; M = Na, K, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

Схема 2  
Scheme 2

Нуклеофильное замещение галогена в арилдигалогенидах протекает через образование комплекса Мейзенгеймера, где отрицательный

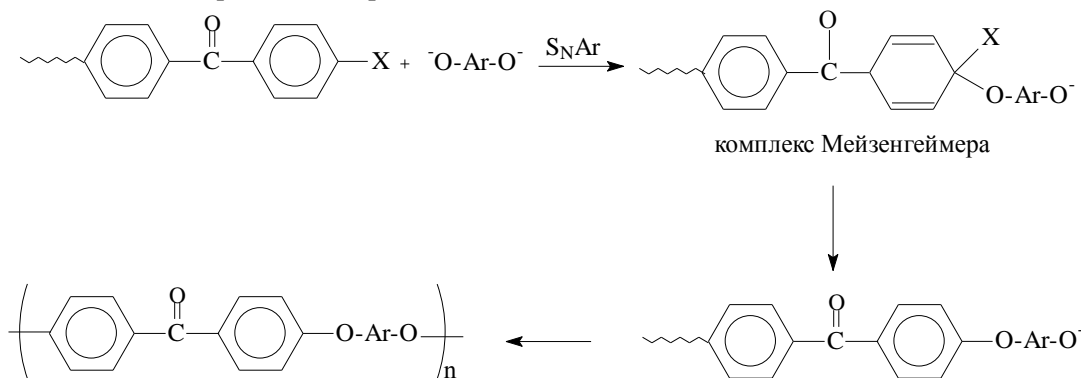


Схема 3  
Scheme 3

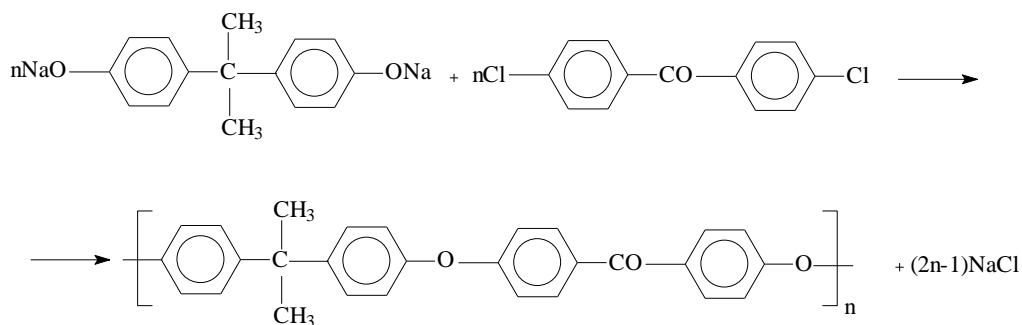


Схема 4  
Scheme 4

заряд кольца стабилизируется электроном электроноакцепторной группы (схема 3).

Первые публикации о синтезе ПАЭК реакцией нуклеофильного замещения появились в 1967 г [1]. ПАЭК был синтезирован поликонденсацией натриевого биофенолята с активированным ароматическим дигалогенидом в среде диметилсульфоксида (ДМСО) при использовании Cu<sub>2</sub>O в качестве катализатора. В этом случае был получен низкомолекулярный ПАЭК по схеме 4.

Высокомолекулярный полимер в данной реакции не образуется, так как карбонильная группа, находящаяся в 4,4'-дихлорбензофеноле, является недостаточно сильной активирующей группой. Также был описан синтез ПАЭК различного химического строения и показано, что высокомолекулярный ПАЭК образуется при использовании 4,4'-дифторбензофенона вместо менее активного 4,4'-дихлорбензофенона (в этом случае нет необходимости применять катализатор).

Высокая эффективность проведения синтеза ПАЭК реакцией нуклеофильного замещения в значительной степени определяется структурой исходных мономеров (ароматических бисфенолов и дигалогенидов) [2].

Эффективность осуществления синтеза ПАЭК по реакции нуклеофильного замещения зависит от ряда факторов. Рассмотрим главные из них.

*Структура исходных мономеров* [2].

Реакционная способность бисфенолов в реакциях по механизму нуклеофильного замещения обратно пропорциональна их кислотности. Таким образом, сильные электроотрицательные группы-акцепторы в бисфеноле ( $-\text{SO}_2$ -,  $-\text{SO}$ -,  $-\text{CO}$ -) делокализуют отрицательный заряд на атоме кислорода, и тем самым снижают его реакционную способность, в то время, как электронодонорные группы ( $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ -,  $-\text{S}$ -,  $-\text{O}$ -) увеличивают реакционную способность бисфенола. Наибольшей реакционной способностью обладают дигалогениды, имеющие в своем составе  $-\text{NO}_2$ - и  $-\text{SO}_2$ - группы, в меньшей степени активируют дигалогенидгруппы  $-\text{CO}$ -,  $-\text{N}=\text{N}$ - и  $-\text{SO}$ -. В литературе обычно приводится следующий ряд подвижности галогенов в ароматических соединениях:  $\text{F} \gg \text{Cl} \gg \text{Br} \gg \text{I}$  [4]. Наибольшая активность фтора обусловлена его наибольшей электроотрицательностью.

Недостатком использования дихлорпроизводного является очень низкая скорость реакции, даже при высоких температурах реакция протекает очень медленно ( $\tau > 30$  ч). Также была показана возможность активации дигалогенидов цианогруппой ( $-\text{CN}$ -) [3], пиридиновым циклом, префторалкильной ( $-(\text{CF}_2)_6-$ ) и фосфиноксидной группами ( $-\text{PO}-\text{C}_6\text{H}_5-$ ), тиюксалиновым бензоксазольным, бензимидазольным, антрахиновым циклами [5] и др. Более сильные активирующие свойства по сравнению с карбонильной группой показали  $\alpha$ -дикетонные группировки. С использованием дигалогенидов, содержащих  $\alpha$ -дикетонные группы, были получены полиэфир- $\alpha$ -дикетоны различного строения и сополимеры ПАЭК с полиэфир- $\alpha$ -дикетонами [6].

*Природа растворителя* [2].

Наиболее подходящими для синтеза ПАЭК реакцией нуклеофильного замещения являются апротонные диполярные растворители, поскольку в них хорошо растворяются исходные мономеры, образующиеся феноляты бисфенолов, олигомеры с концевыми фенолятными группами и высокомолекулярный полимер. В отличие от протонных апротонные диполярные растворители в случае растворенных ионных соединений сольватируют, в основном катионы, оставляя анионы относительно свободными и сильно реакционно-способными. Это приводит к увеличению нуклеофильности нуклеофила, и следовательно, к очень сильному ускорению (на несколько порядков)

процесса поликонденсации. Для синтеза полимеров используют следующие апротонные диполярные растворители: диметилсульфоксид ДМСО, N,N-диметилформамид, N,N-диметилацетамид (ДМАА), N-метилпирролидон, сульфолан, диметилсульфон, дифенилсульфон, бензофенон. В первых пяти растворителях синтез осуществляют при температурах 150-230 °С, а в двух последних при температуре выше 300 °С (320-340 °С).

*Природа фенолята.*

Наряду со строением мономеров и природой растворителя, существенную роль в синтезе ПАЭК реакцией нуклеофильного замещения играет также тип используемого фенолята. Обычно используют феноляты  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  [2] ввиду их лучшей растворимости в используемых растворителях по сравнению с фенолятами  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , в тоже время, при использовании ароматических дихлорпроизводных, менее активный фенолят натрия стараются не применять. Однако, поскольку получение фенолятов, особенно калиевых, сопряжено с определенными техническими трудностями, их предпочитают получать в ходе синтеза, вводя в реакционную среду щелочи или карбонаты соответствующих щелочных металлов [7].

*Побочные реакции*

Синтез ПАЭК данным методом осуществляют в инертной среде (аргон или азот), так как с ростом температуры увеличивается склонность фенолятов к окислению кислородом воздуха. Присутствие воды способствует побочным процессам гидролиза (схема 5).

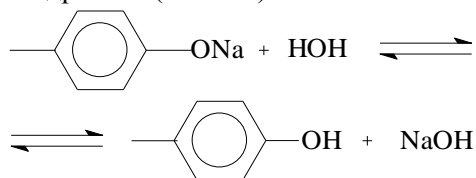


Схема 5  
Scheme 5

Образовавшаяся при этом гидроокись натрия может необратимо взаимодействовать с ароматическими дагалогенидами или концевыми атомами галоида в полимере (схема 6).

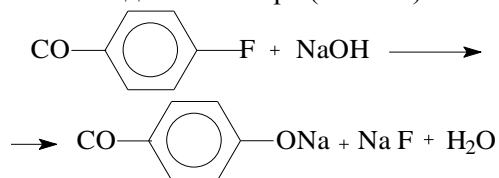


Схема 6  
Scheme 6

Побочные реакции нарушают стехиометрию мономеров, что приводит к резкому умень-

шению ММ полимеров. Для соблюдения стехиометрии при использовании водного раствора гидроксида натрия требуется точная дозировка щелочи, а также возникает необходимость удаления из зоны реакции большого количества воды. При использовании карбонатов нет необходимости в столь точной дозировке основания. Карбонаты могут быть взяты в избытке, а образовавшаяся в процессе реакции вода легко отгоняется в начале синтеза в виде азеотропа с толуолом, бензолом или хлорбензолом.

К побочным реакциям относятся также процессы ветвления и сшивания макромолекул, особенно актуальные при проведении синтеза в высококипящих растворителях типа дифенилсульфона при температурах выше 300 °С [8].

Важное значение имеют исследования, посвященные детальному изучению синтеза ПАЭК реакцией нуклеофильного замещения. В работе [9] представлены данные об исследовании зависимости среднечисловой молекулярной массы от продолжительности синтеза для ПАЭК, полученных реакцией 4,4'-дифторбензофенона, 4,4'-дихлорбензофенона, с 1,3-бис(4'-хлорбензоил)бензолом. Молекулярная масса достигает максимального значения через 15 и 24 ч после начала отсчета времени синтеза, соответственно.

Как уже отмечалось, выбор растворителя является существенным фактором, определяющим качество полимера. Для синтеза аморфных ПАЭК и ряда полисульфонов широко используются растворители, которые обладают высокой температурой кипения и хорошей термической стабильностью, и в тоже время исключают осаждение полимера из раствора до достижения им высокой молекулярной массы. Что касается синтеза полукристаллических ПАЭК, то возникает проблема выбора растворителя. По причине своей кристалличности полимеры не сохраняются в растворе диплярного апротонного растворителя до достижения высокой, или даже средней молекулярной массы. Для преодоления этой проблемы поликонденса-

цию осуществляют при более высоких температурах и поэтому используют растворители, способные выдержать более высокие температуры без разложения по сравнению с ДМСО, ДМАА, сульфоланом. Использование дифенилсульфона (ДФС) в поликонденсации позволило осуществить синтез ПАЭК [10] при температуре, близкой к температуре плавления полимера. ДФС имеет температуру плавления равную 129 °С, устойчив до температуры своего кипения (379 °С) и является достаточно сильным растворителем, способным сохранить ПАЭК в растворе до тех пор, пока полимером не будет достигнута высокая молекулярная масса. Кроме того, использование в синтезе таких растворителей как ДФС, твердых при комнатной температуре, позволяет исключить стадию переосаждения полимера, поскольку в этом случае полимер выделяют из реакционной среды и очищают путем экстракции.

При взаимодействии 4,4'-дифторбензофенона с гидрохиноном, 4,4'-дигидроксибензофеноном, 1,4-бис(4'-гидроксибензоил)бензолом и др. в ДФС получены полимеры с высокими молекулярно-массовыми характеристиками. В отличие от поликонденсации в ДМАА, N-метилпирролидоне синтез высокомолекулярных полимеров в ДФС осуществляют при значительно более высоких температурах (300-350 °С по сравнению с 150-200 °С). В соответствии с работой [8] реакцию 4,4'-дифторбензофенона с 4,4'-дигидроксибензофеноном проводят при 335 °С в течение 2-3 ч, затем реакционную массу охлаждают, экструдируют в пленку, затем экстрагируют из пленки растворитель и остатки  $K_2CO_3$  и образовавшимся при реакции KF соответственно метанолом и водой (схема 7).

Незначительный избыток 4,4'-дифторбензофенона позволяет регулировать молекулярную массу полимера, блокируя концевые фенолятные группы. Синтез ПАЭК на основе 4,4'-дифторбензофенона в ДФС проводили при 260 °С в течение 16 ч, а затем при 330 °С в течение 6 ч с целью уменьшения процессов ветвления. Авторы

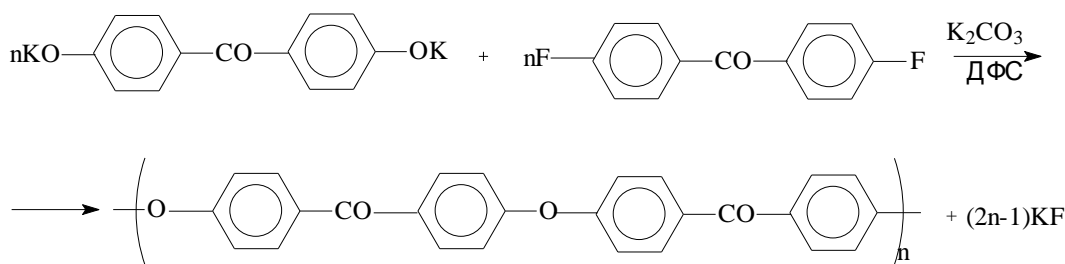


Схема 7  
Scheme 7

работы [11] считают, что ДМСО, сульфолан, дитолилсульфон, метилфенилсульфон, бензофенон, дибензотиофен и др. являются менее удачными растворителями для получения ПАЭК по данной схеме, поскольку процессы ветвления полимерной цепи становятся более выраженными. Реакция 4,4'-дифторбензофенона с калиевым фенолятом 4,4'-дигидроксибензофенона в сульфолане не приводит к образованию высокомолекулярного ПАЭК

из-за преждевременной кристаллизации полимера из раствора [2].

Широкоизвестный как «суперконструкционный полимер», ПАЭК получают нагреванием в токе азота эквимольных количеств 4,4'-дифторбензофенона и гидрохинона, тщательно измельченного  $K_2CO_3$ , взятого в небольшом избытке в ДФС. Реакцию осуществляют в следующем режиме: при 200 °С – 1 ч, при 320 °С – 1 ч (схема 8).

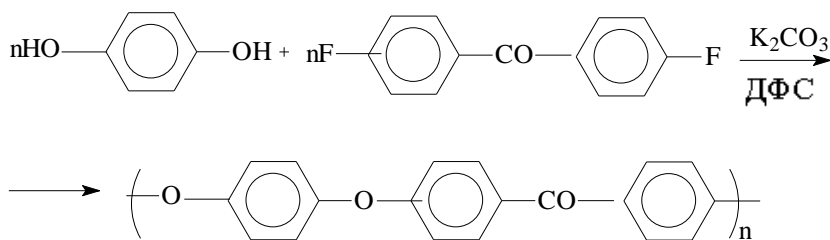


Схема 8  
Scheme 8

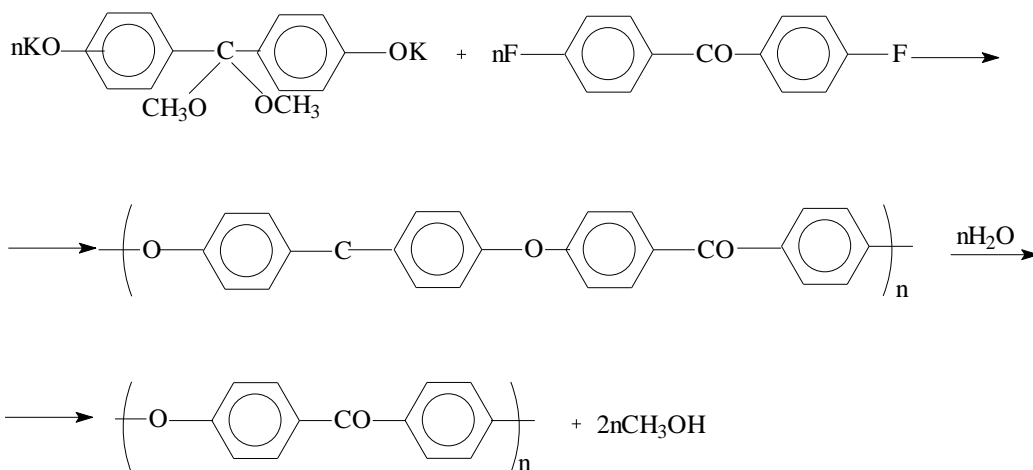


Схема 9  
Scheme 9

Жесткие условия синтеза ПАЭК обусловлены высокой кристалличностью и нерастворимостью этого полимера в обычных органических растворителях. К отрицательным моментам синтеза ПАЭК можно отнести высокую чувствительность калиевого фенолята гидрохинона к кислороду воздуха.

Имеются данные о синтезе ПАЭК с высокой степенью кристалличности в мягких условиях [12].

Синтез состоит из двух стадий (схема 9):

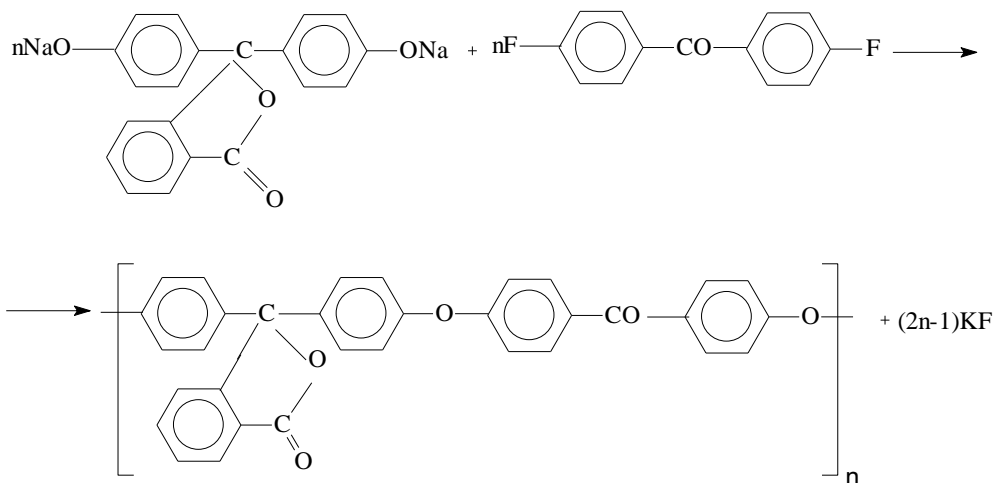
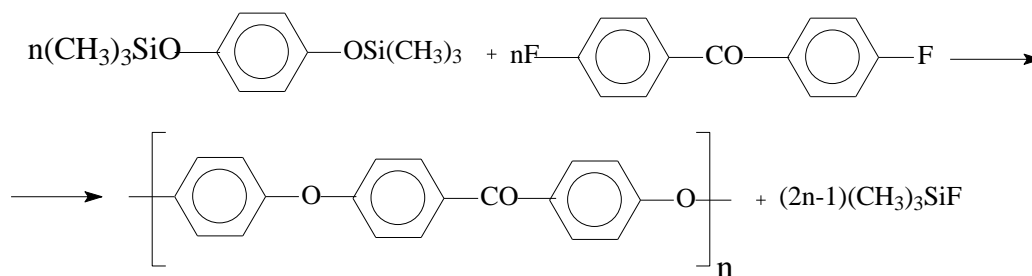
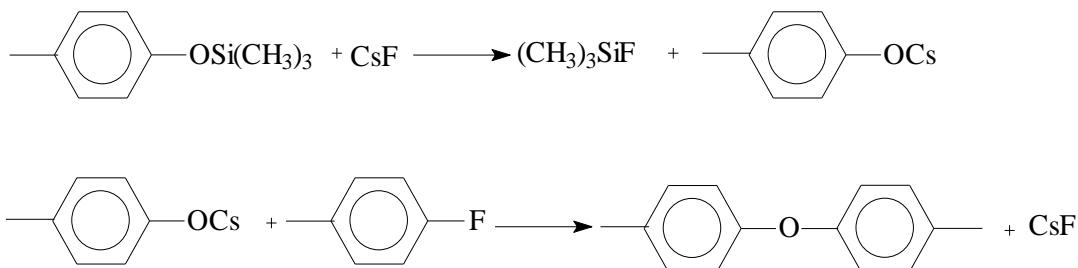
1) получение поликеталькетона реакцией 4,4'-дифторбензофенона с кеталем 4,4'-дигидроксибензофенона в присутствии  $K_2CO_3$  в ДМАА при 150–220 °С;

2) кислотный гидролиз полученного поликеталькетона.

Несомненно, большого внимания заслуживает синтез кардовых ПАЭК [5]. Кардовые группировки (то есть циклические боковые груп-

пировки, в которых по крайней мере один из атомов входит также в состав основной полимерной цепи) могут быть введены в полимерную цепь при использовании бисфенола соответствующего строения. Кардовые ПАЭК получают реакцией 4,4'-дифторбензофенона с фенолфталеином, 9,9-бис(4'-гидроксифенил)антроном (фенолантроном), фенолфлуороном в присутствии NaOH в ДМСО при 160–185 °С [5] (схема 10).

Перспективным методом синтеза ПАЭК является метод, основанный на использовании триметилсилильных эфиров бисфенолов и заключающийся в нагревании эквимольных количеств 4,4'-дифторбензофенона и триметилсилильного эфира бисфенола в присутствии CsF или KF при 230–270 °С в течение 0,5–1,0 ч и при 350 °С в течение 0,5–1,0 ч [13] (схема 11).

Схема 10  
Scheme 10Схема 11  
Scheme 11Схема 12  
Scheme 12

Преимущества этого метода заключаются в следующем:

1) происходит непрерывная регенерация катализатора в процессе синтеза (схема 12);

Аналогично для соли калия.

2) единственным побочным продуктом является летучий триметилсилилфторид;

3) полученный полимер не требует дополнительной очистки, а если и требует, то очень незначительной. Однако полимеры, полученные данным методом, отличаются высокой полидисперсностью (от 4 до 10). Низкая реакционная способность хлорпроизводных не позволяет использовать их для получения ПАЭК на основе триметилсилильных эфиров бисфенолов.

Одной из разновидностей реакции нуклеофильного замещения при синтезе ПАЭК является реакция с отщеплением  $\text{NO}_2$ -группы. В работе [14] определены оптимальные условия поликонденсации 4,4'-динитробензофенона с натриевым (калиевым) фенолятом бисфенола А, 4,4'-дигидроксифенила и 4-хлор-4'-нитробензофенона с дикалиевым фенолятом бисфенола А с целью получения ПАЭК с отщеплением нитрита натрия (калия). Оптимальные условия синтеза: 50–100 °С для реакции нитрогрупп и 40–100 °С для хлора. Во всех случаях наиболее подходящим растворителем является ДМСО.

Авторы [15] получили полиароматические структуры путем взаимодействия динитропроизводного с рядом бисфенолов в ДМСО при 140 °С в токе аргона (схема 13).

Известным способом получения высокомолекулярных ПАЭК, при котором легко выдерживать стехиометрию исходных мономеров, является гомополиконденсация частично гидролизованых ароматических дигалогенидов, например, 4-фтор-4'-гидроксибензофенона (в присутствии  $K_2CO_3$  в ДФС при 335 °С) [11] (схема 14).

Однако, в процессе синтеза этого ПАЭК, наряду с полимером линейного строения образуется сшитый полимер.

Иной подход к синтезу ПАЭК, позволяющий получать высокомолекулярные полимеры на основе более дешевого по стоимости 4,4'-дихлорбензофенона (ДХБФ) по сравнению с 4,4'-дифторбензофеноном, описан в работе [16]. Синтез полимера осуществляли реакцией ДХБФ с  $Na_2CO_3$  в присутствии каталитической системы  $SiO_2/CuCl_2$  ДФС (схема 15).

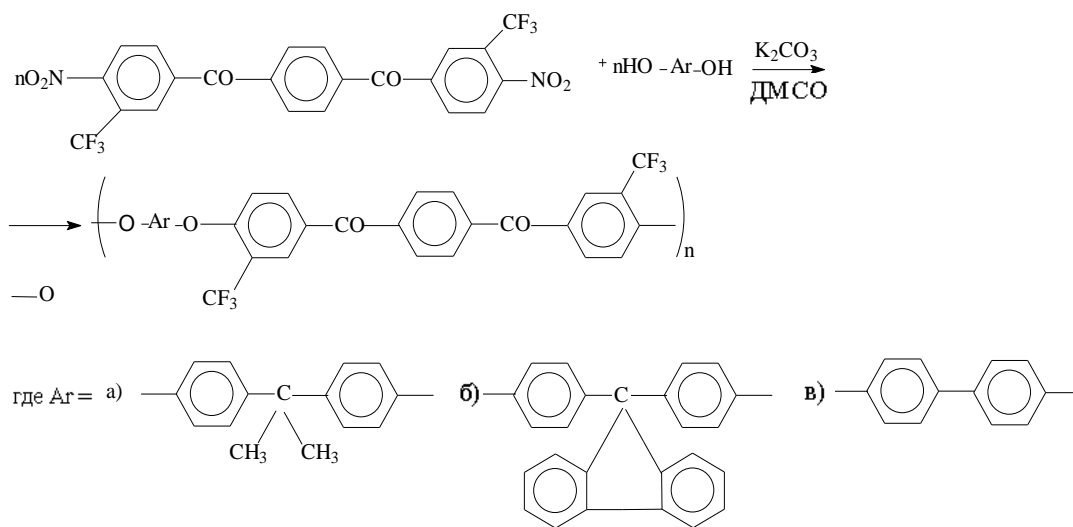


Схема 13  
Scheme 13

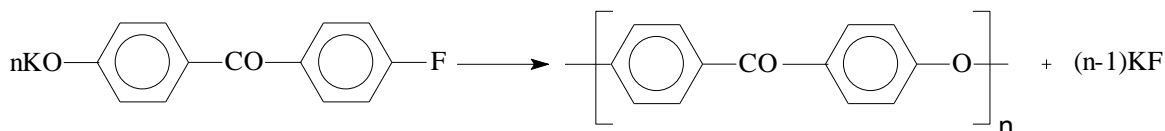


Схема 14  
Scheme 14

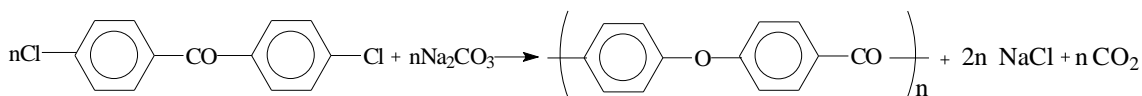


Схема 15  
Scheme 15

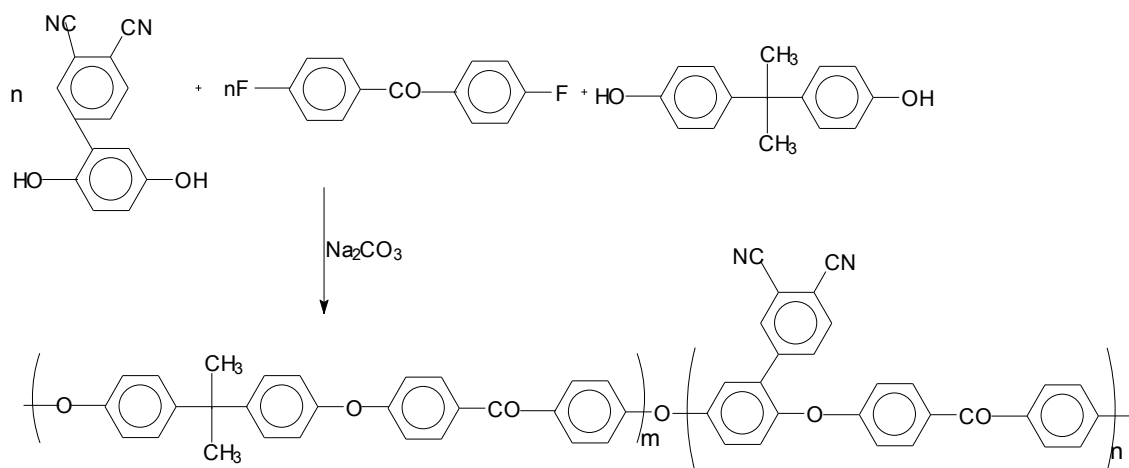
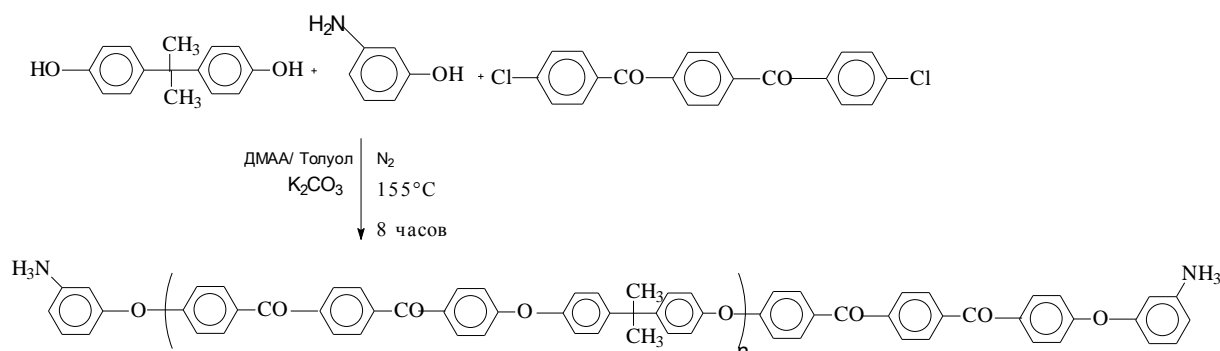
Имеются данные о синтезе ПАЭК на основе 3,4-дицианофенилгидрохинона [17]. Сополимеры были получены взаимодействием 4,4'-дифторбензофенона, 3,4-дицианофенилгидрохинона и бисфенола А в среде ДМАА при температуре 140–150 °С (схема 16).

Было показано, что все сополимеры обладают высокой тепло- и термостойкостью, проявляют значительную термостойкость на воздухе, способны растворяться в обычных растворителях

и могут образовывать прозрачные пленки литьем из раствора.

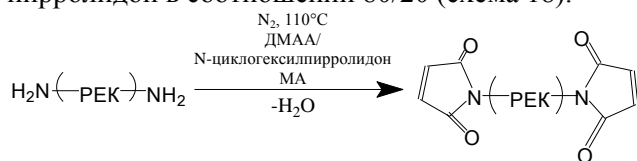
Большой интерес вызывает синтез и исследование свойств ПАЭК, содержащих различные типы концевых групп (например, малеимидные, аминные, фенилэтильные, третбутильные). Это объясняется перспективами использования этих полимеров для их химического встраивания в макромолекулы полимеров других классов (например, эпоксидных смол).



Схема 16  
Scheme 16Схема 17  
Scheme 17

В работе [18] были описаны два метода синтеза ПАЭК с малеидными концевыми группами. Авторы синтезировали аморфные ПАЭК и ПАЭС с регулируемой молекулярной массой ( $M_n = 2000-10000$  или выше), содержащие концевые малеимидные группы. Первый метод осуществляли в две стадии. На первой стадии взаимодействием бисфенола А с активированными ароматическими галогенидами в присутствии *m*-аминофенола или 2,2'-(4-аминофенил-4-гидроксифенил) пропана были получены олигомеры с концевыми аминогруппами (схема 17).

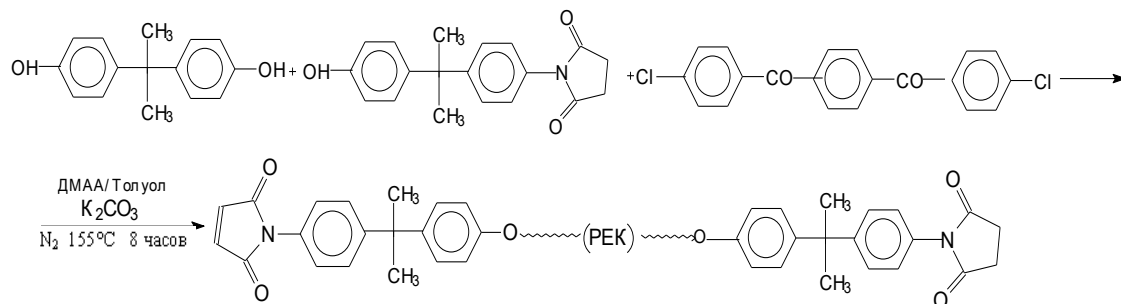
Далее путем взаимодействия концевых аминогрупп олигомеров с малеиновым ангидридом получали полимер с малеимидными концевыми группами; в качестве растворителя была взята система *N*-метилпирролидон/*N*-циклогексилпирролидон в соотношении 80/20 (схема 18).

Схема 18  
Scheme 18

Вторым вариантом синтеза олигомера является взаимодействие бисфенола А и активированных ароматических галоидов с *m*-малеимидафенолом или 2,2'-(4-малеимида-4'-гидроксифенил) пропаном в качестве монофункциональных концевых заместителей (схема 19).

Олигомеры были термически сшиты путем свободно-радикальной реакции малеимидных концевых групп. Отверждением при 250 °С в течение 1 ч получили сетки, которые на 98% нерастворимы в хлороформе. Влияние молекулярной массы олигомера на тепловые и механические свойства устойчивых к растворению сеток исследовали методами дифференциальной сканирующей калориметрии, динамического, механического, термического анализа.

В работе [19] авторами были синтезированы термостойкие олигомерные полиариленаэфирсульфоны ( $M_n = 4000-8000$ ), у которых концевыми группами являлись различные фенилэтильные фрагменты, отличающиеся по своим электронно-акцепторным механизмам присоединения заместителей (схема 20).



РЕК

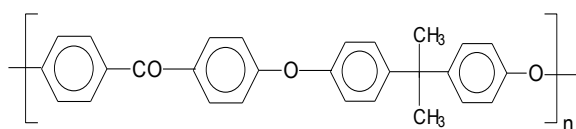
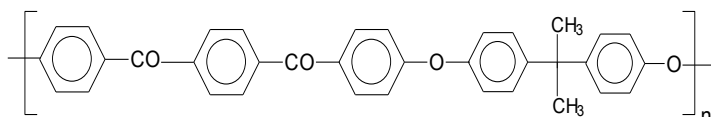


Схема 19  
Scheme 19

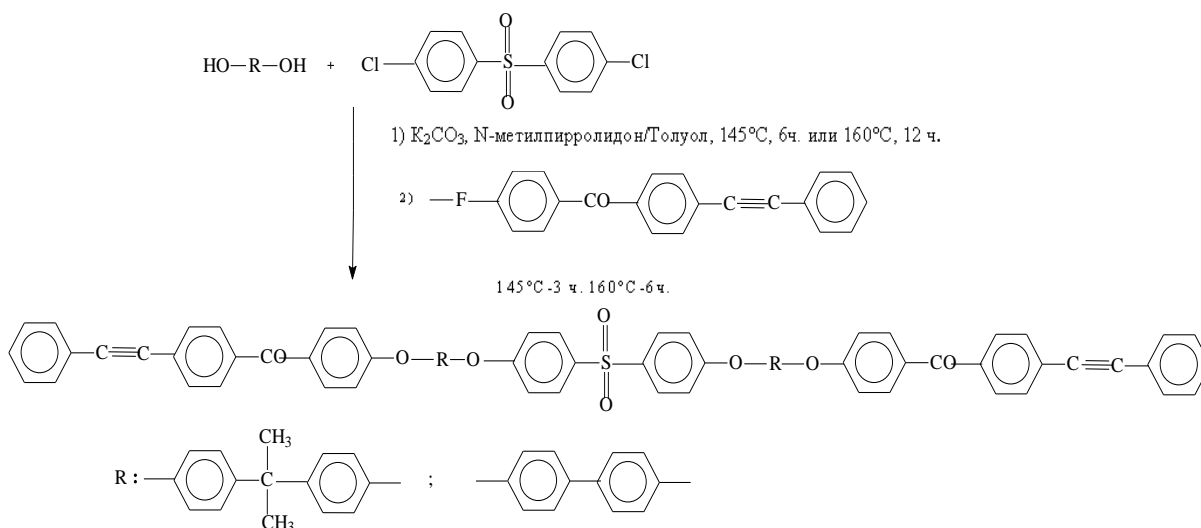


Схема 20  
Scheme 20

Методом ЯМР<sup>13</sup>С было показано, что природа заместителей (например, простой эфир, кетон, сульфон, имид) влияет на электронную плотность вокруг этинильной связи и атомов углерода концевых фенильных групп. При проведении кинетических исследований скорости отверждения при 320 °С и 350 °С наблюдалось увеличение скорости реакции отверждения по мере увеличения электронно-акцепторной способности заместителя фенилэтинильной концевой группы. Температура стеклования и модуль упругости также повышаются с увеличением электронно-акцепторной спо-

собности заместителей. Отвержденные материалы были устойчивы к воздействию растворителей и образовывали прочные пленки.

В работе [20] было проведено исследование, целью которого было изучение влияния ПАЭК с концевыми аминогруппами, используемого в качестве отвердителя, на механические и тепловые свойства эпоксидной смолы на основе диглицидилового эфира бисфенола А. Реакционно-способные олигомеры (молекулярная масса около 10000 г/моль), в том числе с дополнительными третичными бутиловыми группами, были синте-

зированы реакцией нуклеофильного замещения с использованием толуола для азеотропной отгонки воды и ДМАА в качестве растворителя (схема 21).

Молекулярная масса олигомеров регулировалась с помощью концевых функциональных групп.

Было установлено, что ключевым фактором, влияющим на механические свойства отвержденной смолы, является химическая структура ПАЭК и его концентрация в отвержденной смоле. С целью увеличения ударной вязкости эпоксидной матрицы были найдены оптимальные концентрации отверждающих ПАЭК – 5 мол.% для

ПАЭК на основе 5-трет-бутил-1,3-бис(4-фторбензоил)бензола, гексафтордиана и *m*-аминофенола и 10 мол.% для ПАЭК на основе 5-трет-бутил-1,3-бис(4-фторбензоил)бензола, гидрохинона и *m*-аминофенола.

Авторами [21] было исследовано получение ПАЭК с трет-бутильными концевыми группами. Полученный полимер имел низкую молекулярную массу  $M_n = 14000-15000$ ,  $M_w = 6300-6500$ , умеренную полидисперсность ( $PD = 2,37-2,39$ ). Синтез осуществляли взаимодействием 4,4'-дифторбензофенона (ДФБФ) бисфенолом А и 4-трет-бутилфенолом (ТБФ) в ДМАА (схема 22).

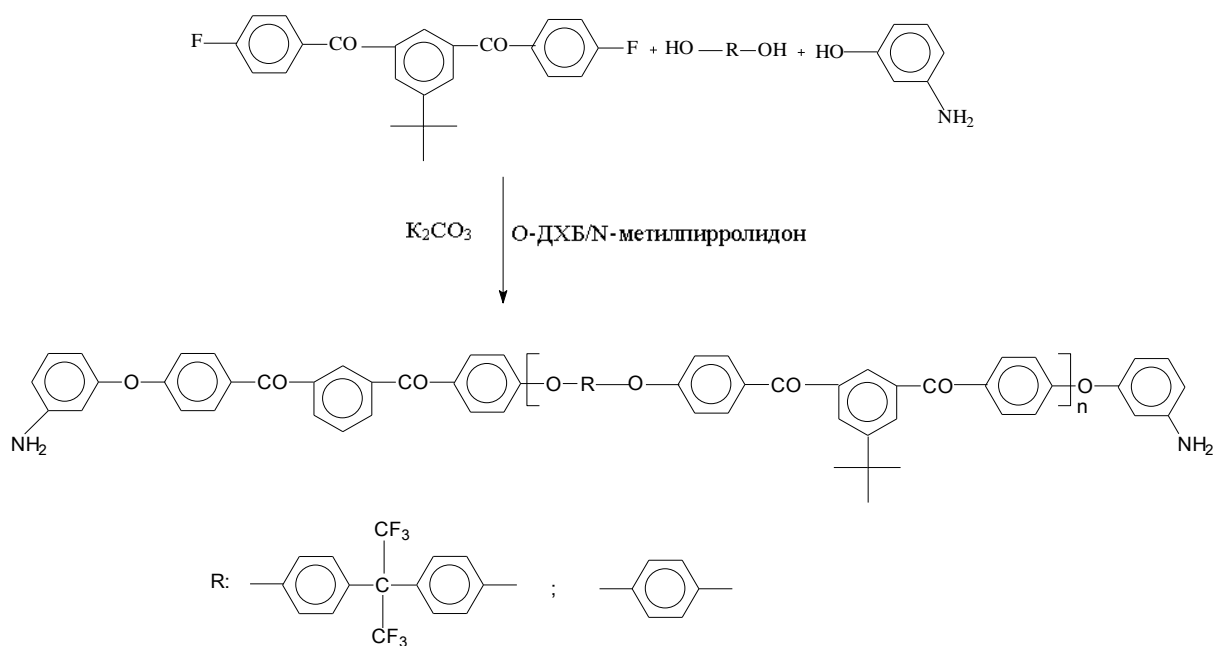


Схема 21  
Scheme 21

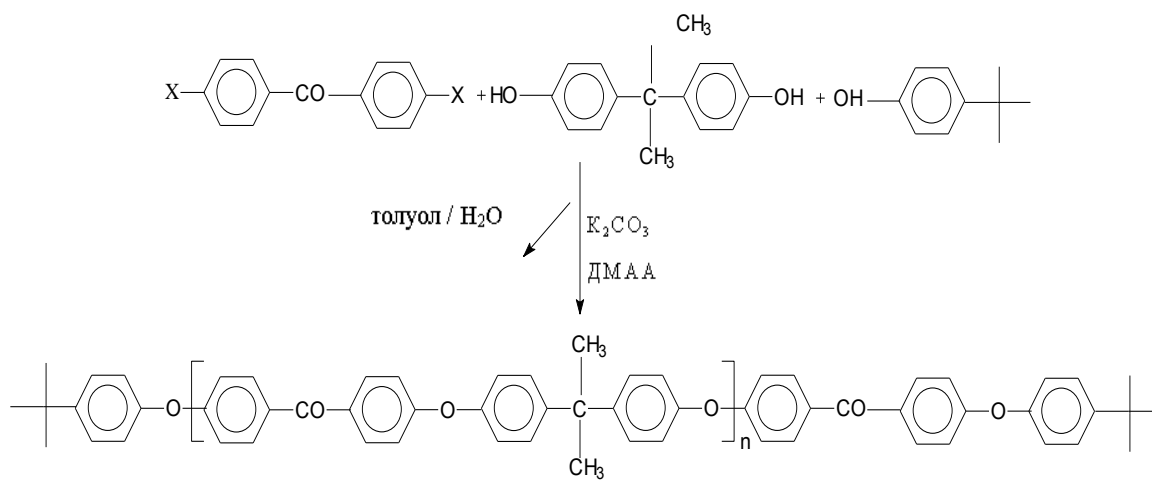


Схема 22  
Scheme 22

Показано, что соотношение ДФБФ и бисфенола А влияет на молекулярную массу полученного полимера, не влияя на полидисперсность. Несколько других факторов были рассмотрены для оптимизации поликонденсации: замена 4,4'-дихлорбензофенона на 4,4'-дифторбензофенон, влияние температуры и концентрации реагентов.

Таким образом, исходя из данных литературного обзора, следует, что реакция нуклеофильного замещения перспективна для получения ПАЭК разнообразного химического строения и позволяет получать полимеры, обладающие комплексом ценных свойств.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Jennings B.E., Jones M.E.B., Rose J.B.** *J. Polym. Sci.* Part C. 1967. V. 16. N 2. P. 715-724.
2. **Johnson R.N., Farnham A.G., Clendinning R.A., Hale W.F., Merriman C.N.** Poly (aryl ethers) by nucleophilic aromatic substitution. I. Synthesis and properties. *J. Polym. Sci. Prt A-1.* 1967. V. 5. N 9. P. 2375-2398.
3. **Kricheldorf H.R., Jahnke P.** New polymer syntheses, 47. Synthesis of aromatic polyethers from silylated diphenols and activated dichloro-substituted aromatics. *Macromol. Chem.* 1990. V. 191. N 9. P. 2027-2035.
4. **Шапошникова В.В.** Синтез полиариленаэфиркетонов с заданным комплексом ценных свойств. Дис. ... д.х.н. М.: ИНЭОС РАН. 2013. 376 с.
5. **Салазкин С.Н.** Исследование в области кордовых полимеров. Дис. ... д.х.н. М.: ИНЭОС РАН. 1979. 571 с.
6. **Брандукова Н.Е.** Реакции с йодистым самарием в химии полимеров. Дис. ... д.х.н. М.: ИНЭОС РАН. 1992. 354 с.
7. **Hergenrother P.M., Jensen B.J., Havens S.J.** Poly (arylene ethers) from bis-1,3 and 1,4-(4-chlorobenzoyl)-benzene. *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc.* 1985. V. 26. N 2. P. 174-175.
8. Bisphenol derivative: пат. 1414424 UK. Заявл. 1973. Оpubл. 1975.
9. **Percec V., Clough R.S., Rinaldi P.L.** SNAr versus SRN1 in the synthesis of aromatic poly(ether ketone)s. *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc.* 1991. V. 32. N 1. P. 353-354.
10. **Kricheldorf H.R., Bier G.** New polymer syntheses: II. Preparation of aromatic poly(ether ketone)s from silylated bisphenols. *Polymer.* 1984. V. 25. N 8. P. 1151-1156.
11. **Attwood T.E., Dawson P.C., Freeman J L, Hoy L R J, Rose J B., Staniland P.A.** Synthesis and properties of polyaryletherketones. *Polymer Prepr. Am. Chem. Soc.* 1979. V. 20. N 1. P. 191-194.
12. **Шапошникова В.В.** Синтез и свойства ароматических поликетонов, полученных реакцией нуклеофильного замещения. Дис. ... к.х.н. М.: ИНЭОС РАН. 1993. 141 с.
13. Process for the production of aromatic polyethers. Ger. Offen DE3211421A1. Заявл. 1983; опубл. 1984.
14. **Radlmann E., Schmidt W., Nisch K.** Eine neue synthese von polyether-ketone. *Macromol. Chem. Phys.* 1969. V. 130. N 1. P. 45-54.
15. **Wahg Wang Z.Y., Hay A.S.** Synthesis of poly(arylene ether)s based on 9,9'-bis(3,5-diphenyl-4-hydroxyphenyl)-fluorine. *J. Polym. Sci. Part A.* 1991. V. 29. N 7. P. 1045-1052.
16. **Fukawa Fukawa I., Tanabe T.** Preparation of aromatic poly(ether ketones) from an aromatic dihalide and sodium carbonate. *Macromolecules.* 1991. V. 24. N 13. P. 3838-3844.
17. **Zhang Y., Sun X., Niu Y., Xu R., Wang G., Jian Z.** Synthesis and characterization of novel poly(aryl ether ketone)s wit metallophthalocyanine pendant unit from a new bisphenol containing dicyanopheny side group. *Polymer.* 2006. V. 47. N 5. P. 1569-1574.

#### REFERENCES

1. **Jennings B.E., Jones M.E.B., Rose J.B.** *J. Polym. Sci.* Part C. 1967. V. 16. N 2. P. 715-724.
2. **Johnson R.N., Farnham A.G., Clendinning R.A., Hale W.F., Merriman C.N.** Poly (aryl ethers) by nucleophilic aromatic substitution. I. Synthesis and properties. *J. Polym. Sci. Prt A-1.* 1967. V. 5. N 9. P. 2375-2398.
3. **Kricheldorf H.R., Jahnke P.** New polymer syntheses, 47. Synthesis of aromatic polyethers from silylated diphenols and activated dichloro-substituted aromatics. *Macromol. Chem.* 1990. V. 191. N 9. P. 2027-2035.
4. **Shaposhnikova V.V.** Synthesis of polyaryleneethersulphones with a specified set of value properties. Dissertation for doctor degree on chemical sciences. M.: INEOS RAS. 2013. 376 p. (in Russian).
5. **Salazkin S.N.** Research in the field of cord polymers. Dissertation for doctor degree on chemical sciences. M.: INEOS RAS. 1979. 571 p. (in Russian).
6. **Brandukova N.E.** Reactions with samarium iodide in polymer chemistry. Dissertation for doctor degree on chemical sciences. M.: INEOS RAS. 1992. 354 p. (in Russian).
7. **Hergenrother P.M., Jensen B.J., Havens S.J.** Poly (arylene ethers) from bis-1,3 and 1,4-(4-chlorobenzoyl)-benzene. *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc.* 1985. V. 26. N 2. P. 174-175.
8. Bisphenol derivative: пат. 1414424 UK. Declare 1973. Publ. 1975.
9. **Percec V., Clough R.S., Rinaldi P.L.** SNAr versus SRN1 in the synthesis of aromatic poly(ether ketone)s. *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc.* 1991. V. 32. N 1. P. 353-354.
10. **Kricheldorf H.R., Bier G.** New polymer syntheses: II. Preparation of aromatic poly(ether ketone)s from silylated bisphenols. *Polymer.* 1984. V. 25. N 8. P. 1151-1156.
11. **Attwood T.E., Dawson P.C., Freeman J L, Hoy L R J, Rose J B., Staniland P.A.** Synthesis and properties of polyaryletherketones. *Polymer Prepr. Am. Chem. Soc.* 1979. V. 20. N 1. P. 191-194.
12. **Shaposhnikova V.V.** Synthesis and properties of aromatic polyketones obtained by the reaction of nucleophilic substitution. Dissertation for candidate degree on chemical sciences. M.: INEOS RAS. 1993. 141 p. (in Russian).
13. Process for the production of aromatic polyethers. Ger. Offen DE3211421A1. Declare. 1983; publ. 1984.
14. **Radlmann E., Schmidt W., Nisch K.** Eine neue synthese von polyether-ketone. *Macromol. Chem. Phys.* 1969. V. 130. N 1. P. 45-54.
15. **Wahg Wang Z.Y., Hay A.S.** Synthesis of poly(arylene ether)s based on 9,9'-bis(3,5-diphenyl-4-hydroxyphenyl)-fluorine. *J. Polym. Sci. Part A.* 1991. V. 29. N 7. P. 1045-1052.
16. **Fukawa Fukawa I., Tanabe T.** Preparation of aromatic poly(ether ketones) from an aromatic dihalide and sodium carbonate. *Macromolecules.* 1991. V. 24. N 13. P. 3838-3844.
17. **Zhang Y., Sun X., Niu Y., Xu R., Wang G., Jian Z.** Syn-

18. **Lyle G.D., Senger J.S., Chen D.H., Kilic S., Wu S.D., Mohanty D.K., McGrath J.E.** Synthesis, Curing and physical behavior of maleimide-terminated poly(ether ketone)s. *Polymer*. 1989. V. 30. P. 978.
19. **Ayambem A.** Endgroup substituent effects on the rate/extent of network formation and adhesion for phenylethynyl-terminated poly(arylene ether sulfone) oligomers. *Polymer*. 2000. N 41. P. 5109-5124.
20. **Emel Yildizl, Özdemir Özarslan, Tülay Y. İnan.** Toughening of Epoxy Resins by Amine Terminated Poly(arylene ether ketone) having Pendant Tertiary Butyl Groups. *Polymer Bulletin*. 2007. N 58. P. 503-511.
21. **Bender T.P., Burt R.A., Hamer G.K., DeVisser C., Smith P.F., Saban M., Org R.** The Synthesis of Poly(arylene ether)s in Solution at Pilot-Plant with Control over Molecular Weight and End-Group Composition. *Organic Process Research & Development*. 2002. N 6. P 714-720.
- thesis and characterization of novel poly(aryl ether ketone)s wit metallophthalocyanine pendant unit from a new bisphenol containing dicyanopheny side group. *Polymer*. 2006. V. 47. N 5. P. 1569-1574.
18. **Lyle G.D., Senger J.S., Chen D.H., Kilic S., Wu S.D., Mohanty D.K., McGrath J.E.** Synthesis, Curing and physical behavior of maleimide-terminated poly(ether ketone)s. *Polymer*. 1989. V. 30. P. 978.
19. **Ayambem A.** Endgroup substituent effects on the rate/extent of network formation and adhesion for phenylethynyl-terminated poly(arylene ether sulfone) oligomers. *Polymer*. 2000. N 41. P. 5109-5124.
20. **Emel Yildizl, Özdemir Özarslan, Tülay Y. İnan.** Toughening of Epoxy Resins by Amine Terminated Poly(arylene ether ketone) having Pendant Tertiary Butyl Groups. *Polymer Bulletin*. 2007. N 58. P. 503-511.
21. **Bender T.P., Burt R.A., Hamer G.K., DeVisser C., Smith P.F., Saban M., Org R.** The Synthesis of Poly(arylene ether)s in Solution at Pilot-Plant with Control over Molecular Weight and End-Group Composition. *Organic Process Research & Development*. 2002. N 6. P 714-720.

Поступила в редакцию 25.04.2016  
Принята к опубликованию 17.06.2016

Received 25.04.2016  
Accepted 17.06.2016