

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИЭФИРКЕТОНКЕТОНА (ОБЗОР)\*

### SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLYETHERKETONKETONE (REVIEW)

К.Т. ШАХМУРЗОВА<sup>1,2</sup>, Ж.И. КУРДАНОВА<sup>1,2</sup>, А.А. ЖАНСИТОВ<sup>1,2</sup>,  
В.Г. МИРОНОВ<sup>1</sup>, А.П. КУЛИКОВ<sup>1</sup>, С.Ю. ХАШИРОВА<sup>1,2</sup>

K.T. SHAKHMURZOVA<sup>1,2</sup>, ZH.I. KURDANOVA<sup>1,2</sup>, A.A. ZHANSITOV<sup>1,2</sup>,  
V.G. MIRONOV<sup>1</sup>, A.P. KULIKOV<sup>1</sup>, S.Yu. KHASHIROVA<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup>Тулский государственный университет,

<sup>2</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова)

(<sup>1</sup>Tula state university,

<sup>2</sup>Kabardino-Balkarian state university named after H.M. Berbekov)

E-mail: shahmurzova.kamila@yandex.ru; kurdanova09@mail.ru; azamat-z@mail.ru;  
71.mironov@mail.ru; andrew.molotovich@gmail.com; new\_kompozit@mail.ru

*Обобщены литературные сведения по методам получения и свойствам полиэфиркетонкетонов (ПЭКК). Приведены примеры их использования в различных отраслях промышленности. Обсуждены общие подходы к синтезу полиэфиркетонкетонов. Особое внимание уделено механизму кристаллизации и способу регулирования кристалличности ПЭКК. ПЭКК, имеющий полностью п-фениленовые связи, характеризуется высокой температурой плавления (384 °С) из-за высокой регулярности и жесткости цепи. Введение м-фениленовых связей (изофталойлхлорида) приводит к снижению температуры плавления (302...357 °С) и повышает технологичность полимера. Показана возможность применения полукристаллического ПЭКК в аддитивных технологиях. Приведен анализ литературы по возможности использования ПЭКК в качестве волоконных материалов в текстильной промышленности.*

*The article summarizes the literature data on the methods of obtaining and properties of polyether ketone ketones (PEKK). Examples of their use in various industries are given. General approaches to the synthesis of polyetherketone ketones are discussed. The main industrial grades of PEKK are considered and their properties are described. Particular attention is paid to the mechanism of crystallization and the method of controlling the crystallinity of PEKK. PEKK, which has completely p-phenylene bonds, has a high melting point (384 °C) due to the high regularity and rigidity of the chain. The introduction of m-phenylene bonds (isophthaloyl chloride) leads to a decrease in the melting point (302-357 °C) and increases the manufacturability of the polymer. An analysis of works was conducted in which copolymers based on PECK are synthesized as an approach to increasing the technological efficiency of PEKK. The possibility of using semicrystalline PEKK in additive technologies is shown. An analysis of literature on the possibility of using PEKK as fiber materials in the textile industry is given.*

---

\*Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета по науке и инновациям Тульской области в рамках договора № 10 от 09.07.2022 «Разработка высокоэффективной импортозамещающей технологии производства высокотехнологичного полиэфиркетонкетона с длительным сроком службы».

**Ключевые слова:** полиэфиркетонкетон, ацилирование, кислота Льюиса, диспергатор, термические свойства, реологические свойства, волокна.

**Keywords:** polyetherketone ketone, acylation, Lewis acid, dispersant, thermal properties, rheological properties, fibers.

### *Введение*

Полиэфиркетонкетон (ПЭКК) представляет собой один из самых передовых и универсальных высокотемпературных полимеров, который находит все большее применение в различных отраслях промышленности благодаря своим исключительным свойствам. ПЭКК принадлежит к классу полиариленэфиркетонов, известных своей высокой термостойкостью, химической инертностью и превосходными механическими характеристиками [1...4].

Одним из главных преимуществ ПЭКК является его способность сохранять прочность и стабильность при экстремально высоких температурах, что делает его идеальным материалом для использования в условиях, где другие полимеры могут не выдержать [5]. Он способен длительное время функционировать при температурах до 250...260 °С и кратковременно выдерживать температуры выше 450 °С.

ПЭКК также обладает высокой химической стойкостью, что позволяет ему противостоять воздействию большинства агрессивных химических веществ, включая органические растворители и кислоты. Это свойство делает его незаменимым в химической промышленности, где требуется надежный материал для изготовления оборудования и деталей, контактирующих с агрессивными средами.

В автомобильной и аэрокосмической промышленности ПЭКК используется для производства конструктивных элементов, таких как зубчатые колеса, прецизионные детали, втулки и подшипники скольжения, благодаря его высокой жесткости и прочности при растяжении и сжатии. В медицинской сфере ПЭКК применяется для изготовления имплантатов и медицинских инструментов, поскольку он может быть стерилизован без потери своих свойств [6].

Совсем недавно ПЭКК начали использовать в качестве термостойкого волокна, что открывает новые перспективы для его применения. Использование ПЭКК в виде волокон позволяет создавать композитные материалы с улучшенными термическими и механическими характеристиками. Такие волокна могут применяться в производстве защитной одежды, фильтров и других изделий, требующих устойчивости к высоким температурам и агрессивным средам. Это расширяет возможности использования ПЭКК в текстильной промышленности и других сферах, где требуется сочетание прочности и термостойкости.

### *Основное содержание*

ПЭКК, синтезированный из дифенилоксида и терефталойлхлорида, характеризуется чрезвычайно высокой температурой плавления, достигающей 384 °С. Такая высокая температура обусловлена значительной жесткостью молекулярной цепи, что существенно усложняет переработку данного материала [9, 10]. Дополнительно высокая вязкость в расплавленном состоянии и крайне низкая текучесть создают препятствия при производстве композитов, армированных непрерывными волокнами [11...13].

Для преодоления этих технологических вызовов в структуру ПЭКК были внедрены мета-фениленовые связи с использованием изофталойлхлорида. Изофталойлхлорид создает углы в молекулярной цепи, увеличивая ее гибкость. В отличие от парафениленовых связей, которые способствуют линейной и жесткой структуре, метасвязи создают изогнутую конфигурацию. Увеличенная гибкость цепи из-за метасвязей затрудняет плотную упаковку молекул в регулярную кристаллическую структуру. Кристалличность в полимерах определяется способностью цепей выстраиваться в упорядоченные и повторяющиеся

ся структуры. Из-за более изогнутой формы и увеличенной подвижности цепей, вызванных присутствием изофталои хлорида, формирование таких структур становится менее вероятным. Это приводит к снижению уровня кристалличности в материале. Таким образом, введение изофталои хлорида в ПЭКК улучшает перерабатываемость материала за счет снижения температуры плавления и вязкости расплава, а также делает его более гибким и менее кристаллическим. Это расширяет возможности использования ПЭКК в различных приложениях, где необходима комбинация высокой прочности и улучшенной перерабатываемости.

Полиэфиркетонкетон, один из представителей класса высокотемпературных полимеров, синтезируется посредством реакции Фриделя-Крафтса, которая является ключевым методом в органической химии для получения ароматических кетонов [14, 15]. Эта реакция включает взаимодействие ароматического субстрата с ацильным агентом в присутствии катализатора, что позволяет вводить ацильные группы в ароматическое кольцо. С момента открытия реакции Фриделя-Крафтса опубликовано множество научных работ и зарегистрировано большое количество патентов, что подчеркивает ее значимость как в академической среде, так и в промышленном производстве. Традиционно реакция ацилирования Фриделя-Крафтса катализируется кислотами Льюиса, такими как хлориды цинка ( $ZnCl_2$ ), алюминия ( $AlCl_3$ ), железа ( $FeCl_3$ ), олова ( $SnCl_4$ ) и титана ( $TiCl_4$ ), или сильными протонными кислотами, например, плавиковой ( $HF$ ) и серной кислотой ( $H_2SO_4$ ) [16...19]. Однако использование галогенидов металлов сопряжено с определенными трудностями: образование прочных комплексов между кетоновыми продуктами и катализаторами требует использования их в избытке, что ведет к необходимости проведения гидролиза для выделения продукта. Это не только приводит к потере катализатора, но и сопровождается образованием значительных объемов коррозионных отходов.

В последние годы наблюдается стремление к разработке более экологически чистых методов ацилирования Фриделя-Крафтса. В рамках этой "зеленой революции" в синтетической химии активно исследуются новые катализаторы, которые могли бы заменить традиционные системы. Одним из перспективных направлений является использование трифторметансульфонатов лантанидов  $[Ln(OTf)_3]$  [20], которые демонстрируют высокую каталитическую активность и могут быть легко извлечены из реакционной смеси для повторного использования без потери эффективности. Изучаются возможности применения микрокапсулированных катализаторов на основе полиакрилонитрила и графита как твердых катализаторов, а также проведения реакции без катализаторов. Максимальные усилия направлены на использование твердокислотных катализаторов [21, 22].

Гетерополикислоты (ГПК) представляют собой еще одну интересную группу катализаторов для реакций ацилирования. Они проявляют высокую каталитическую активность в условиях кислотного катализа и обладают рядом преимуществ: они нерастворимы в неполярных растворителях, что облегчает их разделение, и хорошо растворимы в полярных средах. Применение ГПК в неполярных растворителях способствует повышению селективности реакции. Гетерогенные катализаторы становятся все более привлекательными из-за ужесточения экологических норм, так как они легко отделяются от реакционной смеси и снижают коррозионную активность. Одним из примеров таких катализаторов является алюминий додекавольфрамфосфат ( $AlPW_{12}O_{40}$ ) [23], который используется для эффективного ацилирования ароматических соединений в условиях без растворителя. Это соединение является доступным, некоррозионным и экологически безопасным. Для повышения стабильности и эффективности гетерополикислот используются различные носители, такие как мезопористые силикатные материалы, углеродные структуры, оксиды металлов и металлоорганические каркасы (MOF) [24...26].

Таким образом, современная наука активно работает над созданием более устойчивых и экологически чистых методов синтеза полиэфиркетонкетона и других важных химических соединений, что открывает новые перспективы для органической химии в контексте устойчивого развития, однако в настоящее время данные катализаторы не нашли промышленного применения в синтезе ПЭКК.

Первоначально ПЭКК был синтезирован Боннером [27] через реакцию ацилирования Фриделя-Крафтса. Однако на ранних стадиях разработки этот метод не позволял получать полимеры с достаточной молекулярной массой, что ограничивало их практическое применение. Низкая молекулярная масса приводила к недостаточной прочности и термостойкости материала, что делало его непригодным для использования в высокотехнологичных областях, таких как аэрокосмическая и автомобильная промышленность. Проблема низкой молекулярной массы стимулировала дальнейшие исследования и эксперименты по оптимизации процесса синтеза ПЭКК. Исследователи начали изучать различные подходы к увеличению молекулярной массы, включая изменение растворителей и катализаторов. Эти исследования были направлены на улучшение контроля над реакционными условиями и повышение эффективности процесса полимеризации. Работы [28, 29] продемонстрировали важность выбора правильных условий реакции для достижения более высоких молекулярных масс и улучшения свойств конечного продукта.

В 1989 году значительный прорыв был достигнут благодаря исследованиям Гая и его коллег [30], которые разработали двухэтапный метод синтеза ПЭКК. Этот метод стал основополагающим для промышленного производства материала и включал в себя две ключевые стадии:

- на первой стадии получают 4-(феноксibenзоил)бензол взаимодействием хлорангидрида терефталевой кислоты с дифениловым эфиром в 1,2-дихлорбензоле в присутствии катализаторов Фриделя-Крафтса;

- на второй стадии взаимодействием 4-(феноксibenзоил)бензола с хлорангидридом терефталевой или изофталевой кислоты получают высокомолекулярный полимер. При этом в процессе синтеза полимер осаждается из раствора на ранней стадии и продолжает полимеризоваться в суспензии.

Исследовательская группа компании DuPont [31] изучила возможности полимеризации ПЭКК с использованием химии ацилирования Фриделя-Крафтса. Обнаружено, что уникальная комбинация безводного фтористого водорода (HF) и трифторида бора (BF<sub>3</sub>) может эффективно служить как катализатором, так и растворителем в этом процессе. Это открытие сделало важный шаг вперед, поскольку HF/BF<sub>3</sub> система позволила получать высокомолекулярные полимеры несмотря на проблемы с растворимостью.

В параллельных исследованиях Роуз и его коллеги из компании ICI сосредоточились на поликонденсации методом нуклеофильного замещения. Они впервые применили дифенилсульфон в качестве химически и термически стабильной альтернативы диметилсульфоксиду (ДМСО), что также способствовало улучшению процесса полимеризации. Однако такой подход не нашел промышленного применения ввиду дороговизны исходных мономеров.

До недавнего времени системы HF/BF<sub>3</sub> и трифторметансульфоновая кислота были единственными известными растворителями и каталитическими системами, пригодными для получения высокомолекулярных ПЭКК [32]. Однако их использование в промышленной практике ограничено из-за высокой стоимости и сложностей обращения с этими веществами. Так, при проведении синтеза в трифторметансульфоновой кислоте важно учитывать, что другие электрофилы, присутствующие в реакционной среде, могут конкурировать с ацил-катионами в ходе химических реакций. Как раз протонированные кетоны представляют собой такие электрофилы. Согласно проведенному исследованию электрофильная атака протонированного кетона на концевую фенильную группу может первоначально привести к образованию

замещенного трифенилметанола. В условиях сильноокислой среды этот трифенилметанол способен легко преобразовываться в замещенный трифенилметилкатион, приводящий к сшивке полимера [33].

Поликонденсация в органическом растворителе, катализируемая трихлоридом алюминия ( $AlCl_3$ ), представляет собой важный метод синтеза ПЭКК, который может проводиться в умеренных условиях. Этот процесс имеет существенное значение в области химии полимеров благодаря своей эффективности и способности к получению полимеров с высокими молекулярными массами.

Трихлорид алюминия служит мощным катализатором в реакциях электрофильного замещения, что делает его особенно ценным в синтезе сложных полимерных структур. Важным аспектом данного процесса является использование избытка катализатора. Это связано с тем, что карбонильные группы как мономеров, так и продуктов реакции имеют тенденцию образовывать комплексы с  $AlCl_3$ . Эти комплексы могут дезактивировать катализатор, снижая его эффективность. Чтобы компенсировать это дезактивирующее действие и обеспечить достаточную концентрацию активного  $AlCl_3$ , катализатор вводят в количестве, многократно превышающем количество карбонильных групп в системе [33].

В работе [35] исследовано влияние избытка кислотного катализатора на приведенную вязкость полимера. Синтез ПЭКК осуществляли в 1,2-дихлорэтаноле при ступенчатом подъеме температуры: при температуре ниже  $5^\circ C$  в течение 2 часов, при комнатной температуре – 5 часов.

Т а б л и ц а 1

$AlCl_3$ (мольное отношение к ТФХ)	Выход, %	$\eta_{прив}$ , дл/г
2,0	89	0,27
2,6	95	0,68
3,0	95	0,74
4,0	90	0,68

Как можно видеть из табл. 1, увеличение концентрации катализатора с 2 до 3 мольных процентов по отношению к хлорангидридам приводит к значительному

повышению приведенной вязкости ПЭКК. Это явление свидетельствует о более эффективной поликонденсации, что, в свою очередь, указывает на рост молекулярной массы полимера. Увеличение концентрации трихлорида алюминия ( $AlCl_3$ ) способствует усилению электрофильного характера карбонильных групп, что облегчает образование новых полимерных связей и увеличивает степень полимеризации [35]. Однако при дальнейшем увеличении концентрации катализатора до 4 мольных процентов наблюдается снижение приведенной вязкости [35]. Этот эффект может быть объяснен возникновением побочных реакций, которые негативно влияют на молекулярную массу и структуру полимера. При высоких концентрациях  $AlCl_3$  возможно образование чрезмерного количества активных центров, что может приводить к неконтролируемой реакции с образованием циклических олигомеров или разветвленных структур. Такие побочные процессы могут нарушать линейную полимеризацию и приводить к уменьшению средней длины полимерных цепей. Кроме того, избыток катализатора может способствовать деградации уже образовавшихся полимерных цепей через процессы гидролиза или хлорирования, что также снижает вязкость раствора. Важно отметить, что оптимальная концентрация катализатора является критическим параметром, определяющим эффективность и результативность синтеза ПЭКК. Таким образом, для достижения наилучших результатов необходимо тщательно контролировать количество вводимого трихлорида алюминия  $AlCl_3$ , чтобы минимизировать негативные эффекты и обеспечить получение полимера с желаемыми свойствами.

Осаждение полимера на ранних стадиях синтеза является важным и сложным процессом, который оказывает значительное влияние на конечные характеристики получаемого материала. В частности, при поликонденсации терефталойлхлорида с дифениловым эфиром осаждение начинается в первые 40-60 минут реакции (рис. 1). Этот процесс можно объяснить тем, что на начальном этапе синтеза концентрация

мономеров и катализатора в растворе достаточно высока, что способствует быстрой инициации полимеризации и образованию нерастворимых полимерных частиц [36].

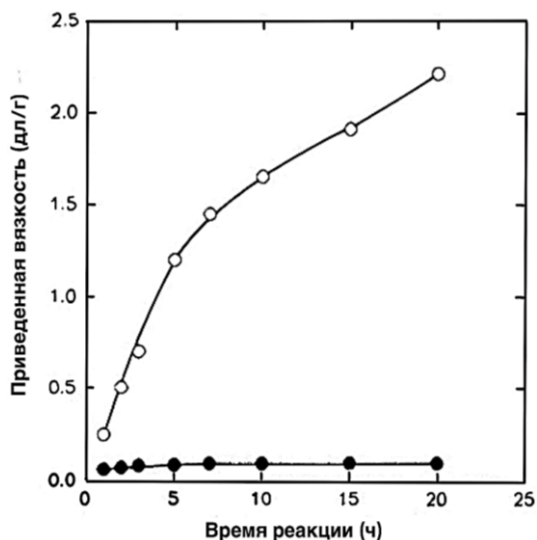


Рис. 1

Как видно из рис. 1, в течение первого часа реакции вязкости полимеров в осадке и растворе остаются близкими. Это свидетельствует о том, что на начальных этапах полимеризация протекает равномерно как в объеме раствора, так и в осаждаемых частицах. Однако по мере увеличения времени реакции наблюдается существенное различие: вязкость полимера в осадке продолжает возрастать, в то время как вязкость полимера в растворе остается практически неизменной. Это явление можно объяснить тем, что осаждаемые частицы полимера обладают высокой локальной концентрацией активных конечных групп, что способствует их дальнейшему росту и увеличению молекулярной массы.

Каждую частицу осадка можно рассматривать как реактор молекулярного масштаба, где продолжается поликонденсация благодаря высокой концентрации реакционноспособных групп. Внутри таких частиц создаются условия для интенсивного взаимодействия полимерных цепей, что способствует повышению молекулярной массы и соответственно увеличению вязкости. Это явление подчеркивает важность контроля процесса осаждения для достижения желаемых характеристик полимера.

Такие исследования открывают новые возможности для оптимизации условий синтеза и разработки материалов с заданными свойствами, что имеет важное значение для различных областей применения, включая производство высокопрочных композитов и функциональных покрытий.

На рис. 2 представлено изменение выхода полимера в зависимости от времени реакции как в осадке, так и в растворе. Видно, что увеличение количества осадка во время синтеза сопровождается уменьшением количества полимера в растворе. Это явление свидетельствует о том, что растворенные в растворе олигомеры, достигнув определенной молекулярной массы, начинают выпадать в осадок, и поликонденсация продолжается непосредственно в этой фазе [36].

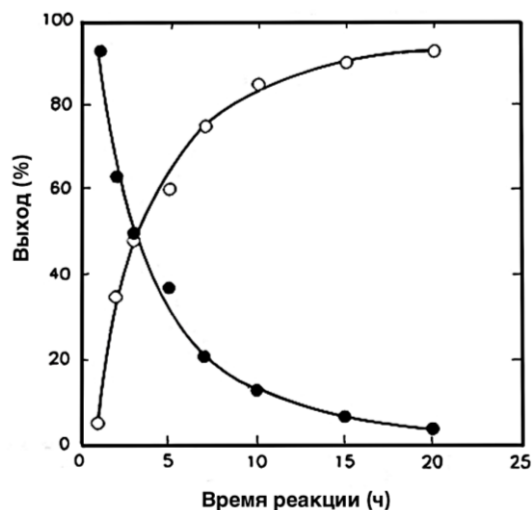


Рис. 2

На выход полимера и его приведенную вязкость также оказывает влияние концентрация исходных мономеров или полимера в ходе поликонденсации (табл. 2) [37].

Т а б л и ц а 2

Концентрация полимера (моль %)	Выход, %	$\eta_{прив}$ , дл/г
19	95	0,57
8	95	0,68
4	94	0,75
2,5	97	0,87

Поскольку карбонильные группы реагентов и/или продуктов образуют ком-

плекс с катализаторами Фриделя-Крафтса, в частности с трихлоридом алюминия, и тем самым дезактивируют их, катализатор трихлорид алюминия обычно используют в количестве, превышающем карбонильные группы в реакции. В связи с этим наиболее актуальной проблемой в химии поликонденсационных полимеров, синтезируемых по методу электрофильного замещения, является декомплексобразование и очистка полимера от растворителя и катализатора, наличие которых в полимере приводит к структурированию полимерной матрицы в процессе переработки.

Декомплексобразование может быть осуществлено путем обработки реакционной смеси полимеризации декомплексообразующим основанием после завершения полимеризации. Количество используемого декомплексообразующего основания должно превышать общее количество связанной (комплексной) и несвязанной кислоты Льюиса. Типичными декомплексообразующими основаниями, которые могут быть использованы, являются вода, разбавленная ледяная водная соляная кислота, метанол, этанол, ацетон, N,N-диметилформамид, N,N-диметилацетамид, пиридин, диметиловый эфир, диэтиловый эфир, тетрагидрофуран, триметиламин, триметиламин гидрохлорид, тетраметиленсульфон, бензофенон, тетраметиламмоний хлорид, изопропанол и т. п. [34].

Авторы [38, 39] для полного удаления солей металлов также предлагают обрабатывать полимер декарбонилхелатирующими агентами (метилацетоацетат, ацетилацетон, этилацетоацетат, метил-4-ацетилбутират, диметилмалонат, диэтилмалонат, диметилсукцинат, диметилмалеат, 2,3-бутандион, 2,4-пентандион, 2,3-пентандион, 2,3-гександион, 2,4-гександион, 2,5-гександион, диацетат этиленгликоля, диацетамид 1,6-гексаметилендиамина) непосредственно перед переработкой из расплава. Очистку полимера хелатирующими агентами проводят в чистом виде либо в виде раствора в ацетоне, метаноле, циклогексаноне, метиленхлориде с последующей фильтрацией и сушкой полимера.

В патенте [40] раскрыт способ получения ПЭКК, в котором используют основание Льюиса (N,N-диметилформамид, хлорид натрия или лития и т. д.), позволяющее удерживать полимер в растворе, при этом, как отмечают авторы патента, на последней стадии можно легко отделить избыточное количество катализатора от полимерного раствора.

Морфология кристаллизации (рис. 3) и поведение плавления сополимеров ПЭКК с различными соотношениями терефталоида (Т) и изофталоида (И) были всесторонне изучены исследовательскими группами DuPont в начале 1990-х годов [31, 41].

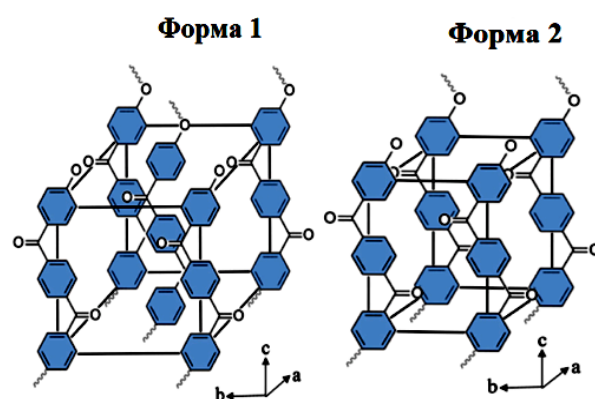


Рис. 3

ПЭКК представляет особый интерес из-за возможности изменения температуры плавления и стеклования путем регулирования соотношения терефталатных и изофталатных фрагментов при синтезе [31]. Мономеры, содержащие изофталевые фрагменты, создают конфигурационный дефект в структуре цепи, снижающий кристаллизруемость, что приводит к снижению температуры плавления и скорости кристаллизации с увеличением содержания изофталатидхлорида. Изофталаты "перегибают" цепь, что также приводит к увеличению подвижности цепи, приписываемой большему свободному объему, и, таким образом, к снижению температуры стеклования [41, 42]. Поэтому более глубокое понимание влияния соотношения Т/И на температуру плавления и стеклования важно для промышленного применения ПЭКК.

Полиэфиркетонкетон может кристаллизоваться в две различные формы кристаллической решетки в зависимости от условий, при которых происходит кристаллизация.

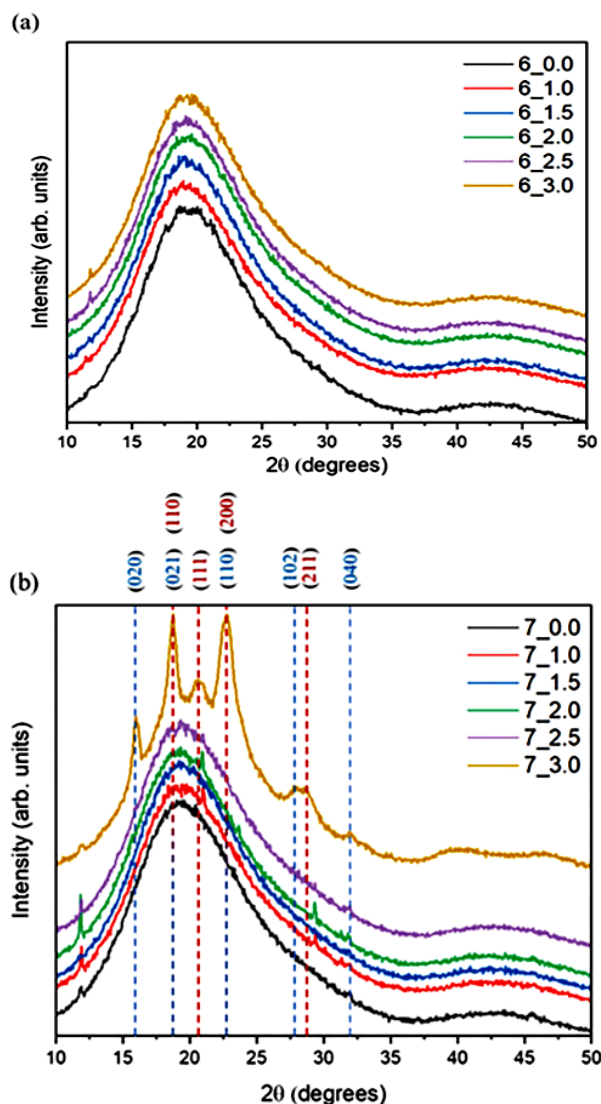


Рис. 4

На рис. 4 представлены рентгеновские дифракционные картины образцов для ПЭКК 60/40 (рис. 4, а) и ПЭКК 70/30 (рис. 4, б). Для ПЭКК 60/40 из-за медленной кинетики кристаллизации кристаллы не формируются и на дифракционной картине виден только аморфный ореол. Форма 1, известная как "двухцепочечная орторомбическая", характеризуется плоскостями с индексами (110) ( $2\theta = 18,69^\circ$ ), (111) ( $2\theta = 20,61^\circ$ ), (200) ( $2\theta = 22,82^\circ$ ) и (211) ( $2\theta = 28,59^\circ$ ). Эта форма стимулируется при кристаллизации расплава ПЭКК 70/30

(рис. 4, б – красные числа). Форма 2, называемая "одноцепочечной орторомбической", образуется в процессе холодной кристаллизации и имеет плоскости с индексами (020) ( $2\theta = 15,97^\circ$ ), (021) ( $2\theta = 18,73^\circ$ ), (110) ( $2\theta = 22,71^\circ$ ), (102) ( $2\theta = 27,83^\circ$ ), а также (120) и (040) ( $2\theta = 32,08^\circ$ ) (рис. 4, б – синие числа).

Форма 1 является термодинамически более стабильной и может формироваться, когда движение цепей полимера не ограничено. Кристаллы этой формы обладают более высокой температурой плавления и часто называются первичными. В отличие от нее форма 2 образуется при ограниченной подвижности цепей в процессе холодной кристаллизации. Эта форма менее стабильна с термодинамической точки зрения и плавится при более низких температурах, поэтому кристаллы этой формы называют вторичными. Температура плавления вторичных кристаллов связана с температурой, используемой во время холодной кристаллизации (рис. 4) [43].

Множественное плавление наблюдалось во многих полукристаллических полимерах, таких как поли(молочная кислота) (ПЛА) [44...46] и полиэтилентерефталат (ПЭТ) [48]. На кривых нагревания дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) после изотермической кристаллизации ПЭКК с соотношениями Т/І 90/10, 80/20 и 70/30 было зафиксировано явное двойное плавление, в то время как для ПЭКК с соотношениями Т/І 60/40 и 50/50 наблюдалось более сложное поведение плавления [42]. Двойное плавление также было обнаружено в полиэфирэфиркетоне (ПЭЭК) и изучалось многими исследователями [48...50]. Причины возникновения множественных пиков плавления могут быть следующими:

- наличие различных кристаллических структур (полиморфизм), каждая из которых имеет свою температуру плавления;
- плавление мелких вторичных пластин между крупными первичными пластинами, при этом вторичные пластины плавятся при более низкой температуре (бимодальное плавление);
- в процессе плавления и быстрой реорганизации мелкие кристаллы плавятся

при более низкой температуре и быстро рекристаллизуются в более толстые пластины, которые затем плавятся при более высокой температуре (реорганизация расплава).

Существуют две основные гипотезы для объяснения многократного плавления в ПЭКК. Первая – это механизм расплава-рекристаллизации, при котором низкотемпературный пик плавления обусловлен плавлением исходных кристаллических пластинок, далее следует рекристаллизация с образованием кристаллов с более высокой температурой плавления. Вторая гипотеза предполагает наличие различных популяций кристаллов с несколькими температурами плавления. Таким образом, причина многократного плавления ПЭКК остается предметом обсуждений в научном сообществе [51].

В работах [36, 38] изучены механизмы изотермической кристаллизации ПЭКК. После отжига наблюдалась дополнительная эндотерма во время плавления, которая возникала при температуре примерно на 10 °C выше температуры отжига. Эта дополнительная эндотерма объясняется плавлением вторичной кристаллизации, связанной с ростом межламеллярной кристаллической структуры внутри ламелей. Вторичная кристаллизация появляется после длительного отжига или медленного охлаждения. Как и большинство термопластичных полимеров, ПЭКК кристаллизуется со сферолитическим ростом путем наложения цепей и отложений. Кристаллические ламели разделены аморфной зоной, включающей концы цепей, участки цепей, принадлежащие двум соседним кристаллическим ламелям, и запутанные сегменты цепей. Толщина ламелей зависит от условий кристаллизации.

Понимание структуры кристаллизации является основополагающим при создании новых материалов и применении в аддитивных технологиях.

Контроль кристаллизации современных высокопроизводительных полимерных материалов во время 3D-печати имеет решающее значение для обеспечения соответствующих механических свойств получае-

мых структур. ПЭКК и композиты на его основе стали перспективными материалами для применения в технологиях аддитивного производства, его использование расширилось с разработкой специального сырья для метода послойного наложения полимерной нити (FDM) промышленными поставщиками, такими как Arkema [51] и компании-партнеры. Преимущества ПЭКК по сравнению с ПЭЭК для 3D-печати заключаются в том, что температура плавления ( $T_{пл}$ ) и окно обработки сдвинуты почти на 30 °C ниже, что уменьшает сложность обработки и требования по нагреву камеры, предъявляемые к принтеру. ПЭКК имеет более жесткие кетонные группы в основной цепи, чем ПЭЭК, что увеличивает температуру стеклования. Скорость кристаллизации ПЭКК значительно ниже, чем у ПЭЭК [52], что позволяет формировать материал и поддерживать его при низкой кристалличности с необходимыми реологическими свойствами и технологичностью [31, 53]. Для аддитивного производства методом FDM соотношение T/L, установленное для получения оптимального баланса  $T_{пл}$ , свойств кристаллизации и реологических свойств, составляет либо 60/40, либо 70/30 [54]. ПЭКК также имеет низкий коэффициент теплового расширения, что способствует уменьшению коробления по сравнению со многими распространенными термопластами для FDM без наполнителя, включая Ultems (полиэфиримид).

В исследовании [55] изучена скорость кристаллизации в процессе 3D-печати для полиэфирэфиркетона (ПЭЭК) 450G, а также для ПЭКК 60/40 и ПЭКК 70/30. Для успешной печати ПЭЭК необходимо поддерживать высокую температуру, чтобы снизить скорость кристаллизации за счет замедления процесса зародышеобразования. Максимальная скорость кристаллизации для ПЭЭК наблюдается при температуре около 230 °C, тогда как при 280 °C она снижается примерно в десять раз [22].

При температурах, близких к точке плавления полукристаллического полимера, кристаллизация контролируется процессом зародышеобразования. Обычно по-

вышение температуры позволяет замедлить кристаллизацию. В противоположность этому при низких температурах кристаллизация определяется медленным процессом сегментарной диффузии (рис. 5), что является вторым способом замедления скорости кристаллизации полукристаллического полимера. Тем не менее стабилизация напечатанного объекта затруднена при температурах, близких к температуре стеклования. Полимеры, напечатанные при температуре ниже этой, быстро кристаллизуются из-за значительной разницы температур между соплом и рабочей поверхностью, что приводит к плохой адгезии между полимером и рабочей поверхностью.

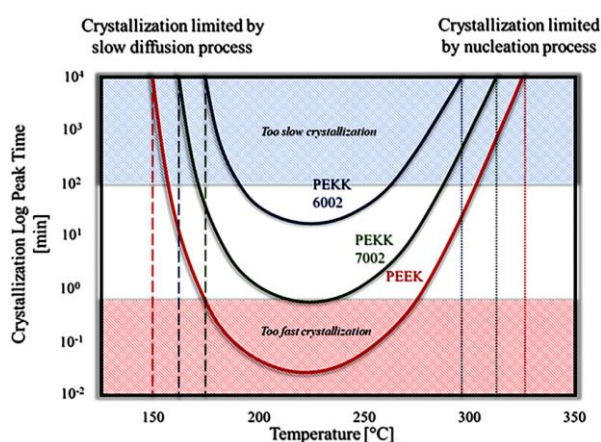


Рис. 5

Более медленная кристаллизация ПЭКК 70/30 при печати при температуре около 190 °С позволяет наносить новый материал на аморфный, некристаллизованный слой объекта. В этом состоянии макромолекулярные цепи остаются при повышенных температурах в течение длительного периода и лишь спустя некоторое время начинают постепенно формировать кристаллиты. Полукристаллический полимер в аморфном состоянии, характеризующийся низкой термической стабильностью, выраженной температурой стеклования ( $T_c$ ), легче расплавить, чем хорошо сформированные первичные кристаллические домены, которые плавятся при более высокой температуре плавления [55].

Для обеспечения более равномерного формирования слоев в направлении  $z$  умеренное кристаллообразование в ПЭКК 70/30

способствует сохранению размерной стабильности детали. Это преимущество отсутствует у ПЭКК 60/40, который обладает слишком медленной кинетикой кристаллизации. Полимеры с медленной кинетикой кристаллизации и высокой кристаллической фракцией сложно печатать *in situ*. ПЭКК 60/40 является примером такого полимера: его легко печатать без чрезмерного коробления благодаря прочной межслойной связи, обусловленной аморфным характером материала. Новый слой легко соединяется с аморфным ПЭКК при температуре стеклования около 160 °С. Однако для формирования кристаллической структуры может потребоваться постобработка.

Резюмируя вышесказанное, можно отметить, что при печати аморфных полимеров температура рабочей камеры ограничивается температурой стеклования. В случае полукристаллических полимеров температура рабочей камеры может достигать 280 °С. При более низких температурах наблюдается высокая скорость кристаллизации, что приводит к значительной усадке. Перегруппировка молекулярных цепей в более компактную структуру уменьшает удельный объем и вызывает усадку, сопровождаемую короблением.

Большая часть разработок и сообщений в открытой литературе о ПЭКК, легированном наполнителем, и его использовании в 3D-печати получена от производителей промышленного сырья, которые в настоящее время поставляют ограниченное количество композитных нитей FDM на основе ПЭКК. Доступное сырье с углеродным волокном Toray T-800 аэрокосмического класса включает ПЭКК (60/40)-Т/І + 15% УВ и ПЭКК (70/30)-Т/І + 10% УВ от 3DXTech, а также ПЭКК Carbon 3D (не разглашается содержание Т/І и марка углеродного волокна) от Kiyua. Добавление УВ приводит к увеличению показателей механических свойств печатных деталей FDM: предел прочности при растяжении достигает 126 МПа для марки (60/40)-Т/І и модуль упругости 9,56 ГПа для марки (70/30)-Т/І.

Большое количество статей [56...63] посвящено изготовлению и изучению имплантатов на основе ПЭКК методом 3D-

печати. Для справки кортикальная часть бедренной кости человека обладает прочностью на растяжение в продольном направлении  $\sim 93 \dots 135$  МПа и модулем упругости  $\sim 18$  ГПа [64]. Так, в работе [65] проведен анализ механических свойств топологически оптимизированного и напечатанного на 3D-принтере костного блока нижней челюсти из ПЭКК для ее хирургической реконструкции. После компьютерного дизайна оптимизированный аналог кости был напечатан методом FDM с использованием ПЭКК филамента. Все параметры печати соответствовали рекомендациям производителя (модель Indmatec HPP 155, Arrium Additive Technologies GmbH, Карлсруэ, Германия). Проблем с печатью авторы исследования не отмечают. Костный аналог из ПЭКК создавал нормальные траектории напряжения-деформации при функциональных нагрузках, в отличие от устройства фиксации на основе титана Ti-6Al-4V.

Порошок ПЭКК является перспективным материалом для изготовления деталей методом селективного лазерного спекания (SLS) [66]. Материал OXPEKK, предназначенный для печати методом селективного лазерного спекания, одобрен управлением по санитарному надзору за качеством пищевых продуктов и медикаментов США (FDA) для имплантации и используется в области ортопедической хирургии и нейрохирургии.

3D-каркасы (имплантаты) из ПЭКК, напечатанные методом SLS для исследования биосовместимости, были предоставлены компанией Oxford Performance Materials [67]. Имплантаты имели цилиндрический объем диаметром 10 мм и высотой 7 мм с прямоугольными сообщающимися между собой каналами диаметром 600 мкм. Исследования показали, что ПЭКК способствует прикреплению, росту и дифференцировке мезенхимальных стволовых клеток человека и овцы, и дальнейшие исследования могут в конечном итоге привести к созданию улучшенных имплантатов ПЭКК для инженерии костной ткани.

С внедрением ПЭКК и других высокотемпературных полимеров для FDM-печати остается много проблем, мотивирующих дальнейшие инновации или разработки для определения роли, которую эти конкретные материалы могут играть в будущих приложениях. Разработка материалов на основе ПЭКК для FDM должна учитывать большие уровни усадки, возникающие при кристаллизации [68], что приводит к короблению, дефектам, плохой адгезии между напечатанными слоями или отслоению изделия от печатной платформы [69]. Качество печати и итоговые свойства могут быть значительно улучшены за счет оптимизации параметров процесса печати или усовершенствования принтера. Однако собственные свойства полимера в конечном итоге ограничивают верхнюю границу рабочих характеристик, достижимых даже при получении сильно уплотненных деталей с низким уровнем дефектов. Показано, что композиционные материалы решают некоторые проблемы FDM-печати с использованием полукристаллических полимеров и улучшают их внутренние свойства. Неоднократно отмечалось, что введение наполнителей в полимерные материалы для FDM-печати позволяет уменьшить коробление, улучшить теплопроводность, уменьшить тепловое расширение, а также приводит к улучшению механических свойств [70].

Исходя из вышесказанного ПЭКК является одним из наиболее востребованных суперконструкционных материалов в современном производстве и активно применяется в ряде ключевых отраслей промышленности, способствуя повышению эффективности и надежности производственных процессов.

Однако относительно недавно в научно-технической литературе стали появляться исследования по применению ПЭКК и композитов на его основе в качестве волокон в текстильной промышленности. Преимущества ПЭКК волокон состоят в том, что они обладают превосходными термическими характеристиками, стойкостью к химическим веществам и

растворителям (включая стойкость к гидролизу), стойкостью к истиранию, изгибу и износу, пластичностью, прочностью, огнестойкостью и, таким образом, полезны в любом применении, устройстве или процессе, где волокно или ткань, пряжа, мат или другой продукт, содержащий такие волокна, должны противостоять истиранию и химическому воздействию, сохраняя при этом стабильность размеров при повышенной температуре.

Авторы [71, 72] разработали волокна из расплава на основе ПЭКК, в котором диспергированы многослойные нанотрубки. Обнаружено, что включение минеральных нанотрубок повышает прочность волокон на растяжение, а также размерную стабильность волокон (когда волокна подвергаются воздействию повышенных температур). Кроме того, считается, что присутствие минеральных нанотрубок имеет зародышеобразующий эффект, приводящий к модификации кристаллической структуры ПЭКК, что может быть полезным для последующей ориентации волокон. Такие волокна относятся к проводящим, так как способны пропускать через себя электрический ток и генерировать тепло за счет эффекта Джоуля, используются для изготовления обогреваемых тканей, таких как одежда, чехлы, автомобильные сиденья или защитные прокладки (например, для защиты топливных баков от холода). Проводящие волокна также применяются в приложениях, в которых не требуется эффект нагрева, например, используются из-за их антистатических свойств при производстве деталей для авиации и автомобилестроения или для электромагнитного экранирования электронного оборудования, в частности, для рассеивания электрических зарядов, возникающих при течении жидкости по термопластичной трубе.

Нетканые материалы используются в различных областях, включая производство наполнителей для одежды и мебели, впитывающих прокладок, сумок и т. д. Нетканые материалы могут быть изготовлены из натуральных или синтетических волокон, таких как термопластичные полимеры.

Большинство прочных и одноразовых нетканых материалов изготавливается из полипропилена, хотя для изготовления нетканых материалов также используются другие товарные пластики, такие как полиэтилен, полиэтилентерефталат и нейлон-6. Но эти традиционные полимеры плохо работают при повышенных температурах и в агрессивных средах. Во многих конечных приложениях, таких как фильтры для химических процессов и контроля загрязнения, нетканый материал может подвергаться в течение длительного периода времени воздействию относительно суровых условий окружающей среды: высокие температуры, органические растворители, едкие или реактивные химикаты и/или кислотные или основные вещества. Поэтому было бы желательно разработать высокопроизводительные нетканые материалы, которые способны выдерживать такие условия без значительного ухудшения своих характеристик или структурной целостности. Авторами [73] обнаружено, что ПЭКК волокна имеют преимущество перед другими термопластичными полимерами, с точки зрения их способности регулировать кристалличность посредством выбора соотношения различных изомеров повторяющихся единиц, что обеспечивает возможность регулирования скорости охлаждения, температуры размягчения, кинетики кристаллизации и степени кристалличности ПЭКК волокон.

Поскольку ПЭКК характеризуется очень высокой температурой плавления, процесс формирования волокон из его расплава требует нагрева материала до температур, превышающих 300 °С. Такой процесс является энергоемким и может привести к термической деструкции полимера. В результате механические свойства волокон из ПЭКК, полученных методом расплавно-го прядения, могут быть далеки от оптимальных. Исследователи [74] предложили методику, позволяющую избежать разложения ПЭКК при нагреве и обеспечивающую получение волокон с улучшенными механическими характеристиками. Этот метод включает формирование волокон из

раствора ПЭКК в 98% серной кислоте с использованием технологии сухоструйного мокрого прядения. Волокна, полученные таким образом, могут обладать относительно высокой пористостью и низкой массовой плотностью, что может быть полезно в различных ситуациях, например, при необходимости окрашивания волокон.

Электроспиннинг, или электропрядение, представляет собой передовую технологию, которая позволяет создавать тончайшие полимерные волокна из раствора под воздействием электрического поля. Этот метод получил широкое распространение благодаря своей способности производить волокна с нанометровыми размерами, что открывает новые возможности в различных областях науки и техники, включая медицину, фильтрацию и текстильную промышленность.

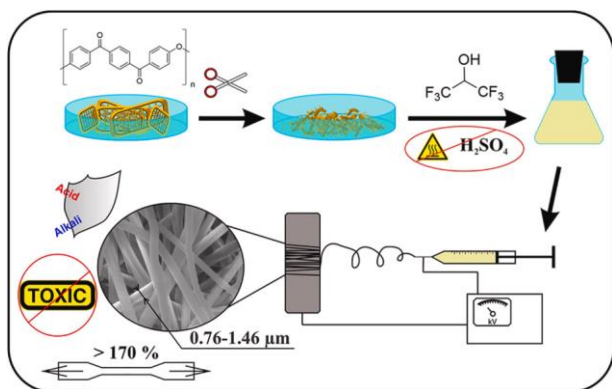


Рис. 6

В недавних исследованиях [75] была продемонстрирована возможность получения мембран на основе полиэфиркетонкетона методом электропрядения (рис. 6). В частности, использовался раствор ПЭКК в 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2-пропане с концентрацией от 2 до 5 мас. %. Для изготовления высококачественных волокон без дефектов приложено напряжение в 20 кВ. Результаты показали, что полученные мембраны имеют средний диаметр волокон от  $0,76 \pm 0,29$  до  $1,46 \pm 0,60$  мкм и пористость от  $87 \pm 1$  до  $92 \pm 1$  %. Важно отметить, что процесс электропрядения не оказывает влияния на химическую структуру макромолекул ПЭКК, а также не изменяет его кристаллическую структуру,

которая остается аморфной. Изготовленные мембраны демонстрируют высокий модуль Юнга (более 150 МПа) и значительное удлинение (более 170 %), а также устойчивость в концентрированных растворах щелочей и кислот. Кроме того, они показали биосовместимость с эмбриональными фибробластами мышей, что делает их перспективными для применения в биомедицинских устройствах и имплантатах.

## ВЫВОДЫ

Таким образом, можно заключить, что наиболее важной проблемой в синтезе полиэфиркетонкетона является подбор оптимальных условий синтеза, позволяющих получать полимеры со стабильными характеристиками. Еще одной важной проблемой является очистка конечного продукта от катализаторов. Введение новых структур в полимерную цепь ПЭКК позволяет получать полимеры с пониженной кристаллическостью и новыми уникальными свойствами.

Применение ПЭКК в 3D-печати открывает новые возможности для создания сложных и надежных деталей. Несмотря на сложности, связанные с обработкой ПЭКК из-за его высокой температуры плавления, разработка новых методов и композиционных материалов на его основе позволяет улучшить механические свойства конечных изделий и расширяет области применения этого материала.

ПЭКК как материал для производства волокон демонстрирует высокие эксплуатационные характеристики, включая отличную термостойкость, химическую стойкость и механическую прочность. Волокна из ПЭКК находят применение в областях, требующих надежности и долговечности материалов, таких как аэрокосмическая и автомобильная промышленности, а также в производстве защитной одежды и композитных материалов. Технологии изготовления волокон из ПЭКК продолжают совершенствоваться, что позволяет улучшать их свойства и расширять области применения.

Таким образом, ПЭКК открывает новые горизонты для инженерных решений,

обеспечивая инновационные возможности для разработки высокотехнологичных продуктов, отвечающих современным требованиям к качеству и надежности.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Lakshman R.V.* Polyetherketones // *Journal of Macromolecular Science*. 1995, 4. P. 661...712.
2. *Quiroga Cortes L., Causse N., Dantras E., Lonjon A., Lacabanne C.* Morphology and dynamical mechanical properties of polyether ketone (PEKK) with metaphenyl links // *J. Appl. Polym. Sci.* 2016, 133. P. 1...8.
3. *Hay A.S.* Aromatic polyethers // *Advances in Polymer Science*. 1967, 4. P. 496...527.
4. *Казанцева В.В., Аскадский А.А., Салазкин С.Н. и др.* Влияние химического строения полиэфиркетонов на их физические характеристики // *Высокомолекулярные соединения*. 2001. 1(43). С. 125...128.
5. *Шахмурзова К.Т., Курданова Ж.И., Хаширова С.Ю. и др.* Полиэфиркетоны. Получение, свойства и применение // *Известия высших учебных заведений. Серия: 23 Химия и химическая технология*. 2015. (58). С. 3...11.
6. *Choupin T., Fayolle B., Regnier G. etc.* Isothermal crystallization kinetic modeling of poly(etherketoneketone) (PEKK) copolymer // *Polymer*. 2017, 111. P. 73...82.
7. <https://www.marketresearchfuture.com/reports/polyetherketoneketone-market-7783>
8. <https://www.arkema.com/global/en/products/product-families/pekk-kepstan/>.
9. *Botkin J.H., Cotter R.J., Matzner M., Kwiatkowiak G.T.* Poly (aryl ether ketone) block and chain-extended copolymers. 3. Preparation and characterization of poly (ether ketone ketone)/poly (ether sulfone) block copolymers // *Macromolecules*. 1993, 26. P. 2372...2376.
10. *Ke Y.C., Fang Z.J., Wang J.Z., Wu Z.W.* Structure, crystallization, and properties of poly (aryl ether ketone ketone) s containing meta-phenyl links and their copolymers // *Journal of applied polymer science*. 1996, 8. P. 1293...1303.
11. *Daoust D., Godard P., Devaux J. etc.* Chemical modification of poly (ether ether ketone) for size exclusion chromatography at room temperature: 2. On the reliability of the derivatization procedure for PEEK molecular-mass determination—application to PEEK-carbon fibre composite // *Polymer*. 1994, 25. P. 5498...5503.
12. *Bangarusam path D.S., Ruckdäschel H., Altstädt V. etc.* Rheology and properties of melt-processed poly (ether ether ketone)/multi-wall carbon nanotube composites // *Polymer*. 2009, 24. P. 5803...5811.
13. *Ray D., Comer A.J., Lyons J. et al.* Mechanical characterisation of carbon fibre-PEEK manufactured by laser-assisted automated-tape-placement and auto-clave // *J Appl Polym Sci.* 2015, 132. P. 41643...41653.
14. *Yang J.L.Y., Shuai H.* Review: Recent Progress on Poly (ether ether Ketone) and its Composites for Biomedical, Machinery, energy and Aerospace Applications // *Journal of Harbin Institute of Technology (New Series)*. 2020. 27. 3. P. 243...258.
15. *Shi L., Bao F., Liu Y. et al.* Design and synthesis of low dielectric poly (aryl ether ketone) from incorporation bulky fluorene groups and regular hydroquinone structure // *Langmuir*. 2023. 39. 32. P. 11439...11447.
16. Patent KR 20220120604. Process for the preparation of aromatic diethers and the preparation of the corresponding polyaryl ether ketones. 2022
17. Patent EP 3438085. Process for producing polyether ketone ketone. 2019.
18. Patent EP 3431522. Purification of polyetherketoneketone by centrifugal filtration. 2019.
19. Patent KR 102057205. Polyaryletherketone and method for manufacturing the same. 2019.
20. *Kawada A., Mitamura S., Kobayashi S.* Lanthanide trifluoromethanesulfonates as reusable catalysts: catalytic Friedel-Crafts acylation // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. 1993. 14. P. 1157...1158.
21. *Ruiz D.M., Pasquale D.M., Martínez G.A. et al.* Advances in novel activation methods to perform green organic synthesis using recyclable heteropolyacid catalysis // *Green Processing and Synthesis*. 2022. 11. 1. P. 766...809.
22. *Liu Y.F., Hu C.W., Yang G.P.* Recent advances in polyoxometalates acid-catalyzed organic reactions // *Chinese Chemical Letters*. 2023. 34. 5. P. 108097.
23. *Gadipelly C.R., Deshmukh G., Bhargava S. et al.* Acylation of Arenes // *Industrial Arene Chemistry: Markets, Technologies, Sustainable Processes and Cases Studies of Aromatic Commodities*. 2023. 2. P. 769...805.
24. *Ghosh S., Nagarjun N., Alam M. et al.* Friedel-Crafts alkylation reaction efficiently catalyzed by a diamide functionalized Zr (IV) metal-organic framework // *Molecular Catalysis*. 2022. 517. P. 112007.
25. *Leo P., Crespi N., Palomino C., Martin A. et al.* Catalytic activity and stability of sulfonic-functionalized UiO-66 and MIL-101 materials in friedel-crafts acylation reaction // *Catalysis Today*. 2022. T. 390. C. 258...264.
26. *Martin N., Cirujano F.G.* Organic synthesis of high added value molecules with MOF catalysts // *Organic & Biomolecular Chemistry*. 2020. 18. 40. P. 8058...8073.
27. Patent US 3065205. Aromatic polyketones and preparation thereof. 1959.
28. *Colquhoun H., Lewis D.* Synthesis of aromatic polyetherketones in trifluoromethanesulphonic acid // *Polymer*. 1998. 29(10). P. 1902...1908.
29. *Iwakura Y., Uno K., Takiguchi T.* Syntheses of aromatic polyketones and aromatic polyamide // *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*. 1968. 6(12). P. 3345...3355.

30. Patent US 4846556. Ordered polyetherketones. 1989.
31. Gardner K.H., Hsiao B.S., Matheson R.R., Wood B.A. Structure, crystallization and morphology of poly (aryl ether ketone ketone) // *Polymer*. 1992. 33. 2483–95.
32. Tachrim Z., Wang L., Murai Y. et al. Trifluoromethanesulfonic Acid as Acylation Catalyst: Special Feature for C- and/or O-Acylation Reactions // *Catalysts*. 2017. 7(12). P. 40.
33. Rueda D.R., Zolotukhin M.G., Cagiao M.E., Balta Calleja F.J. Aromatic Polymers Obtained by Precipitation Polycondensation. 3. Thermal Behavior and Microstructure of PEKEKK Particles // *Macromolecules*. 1996. 29. P. 7016...7021.
34. Patent US 2019/0040189. Process for producing polyether ketone ketone. 2019.
35. Sakaguchi Y., Tokai M., Kato Y. Synthesis of poly (ether ketone) by Friedel–Crafts acylation: effects of reaction conditions // *Polymer*. 1993. 34. 7. P. 1512...515.
36. Zolotukhin M.G., Rueda D.R., Calleja F.B., Cagiao M.E. et al. Aromatic polymers obtained by precipitation polycondensation: 4. Synthesis of poly (ether ketone ketone) s // *Polymer*. 1997. 38. 6. P. 1471...1476.
37. Sakaguchi Y., Tokai M., Kato Y. Synthesis of poly (ether ketone) by Friedel–Crafts acylation: effects of reaction conditions // *Polymer*. 1993. 34. 7. P. 1512...1515.
38. Zolotukhin M.G., Colquhoun H.M., Sestia L.G. et al. Formation of crystalline macrocyclic phases during electrophilic precipitation–polycondensation syntheses of poly (arylene ether ketone) s // *Polymer*. 2004. 45. 3. P. 783...790.
39. Patent US 4611033. Process for stabilizing a poly(aryl ether ketone). 1985.
40. Patent US 4709007. Preparation of aromatic polymers. 1987.
41. Hsiao B.S., Gardner K.H., Cheng S.D. Crystallization of poly(aryl ether ketone ketone) copolymers containing terephthalate/isophthalate moieties // *J Polym Sci Part B Polym Phys*. 1994. 32. P. 2585...94.
42. Gardner K.H., Hsiao B.S., Faron K.L. Polymorphism in poly(arylether ketone)s // *Polymer*. 1994. 35. P. 2290...5.
43. Choupin T., Fayolle B., Regnier G. et al. Isothermal crystallization kinetic modeling of poly (etherketoneketone) (PEKK) copolymer // *Polymer*. 2017. 111. P. 73...82.
44. Song P., Chen G., Wei Z. et al. Calorimetric analysis of the multiple melting behavior of melt-crystallized poly(l-lactic acid) with a low optical purit // *J Therm Anal Calorim*. 2013. 111. P. 1507...14.
45. Di Lorenzo M.L. Calorimetric analysis of the multiple melting behavior of poly(l-lactic acid) // *J Appl Polym Sci*. 2006. 100. P. 3145...51.
46. Shieh Y-T, Liu G-L. Temperature-modulated differential scanning calorimetry studies on the origin of double melting peaks in isothermally melt-crystallized poly(l-lactic acid) // *J Polym Sci Part B Polym Phys*. 2007. 45. P. 466...74.
47. Kong Y., Hay J.N. Multiple melting behaviour of poly(ethylene terephthalate) // *Polymer*. 2003. 44. P. 623...33.
48. Shang J., Song P., Li G. et al. Crystallization and melting behavior of poly(ether ketone ketone) (PEKK) copolymers synthesized by facile one-step method // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2023. 148. 21. P. 11727...11741.
49. Croshaw C., Hamernik L., Ghanbari L. et al. Melt-state degradation mechanism of poly (ether ketone ketone): the role of branching on crystallization and rheological behavior // *Polymer Degradation and Stability*. 2022. 200. P. 109968.
50. Pomatto M.E., Moore R.B. Crystallization kinetics and equilibrium melting temperature of poly (ether ketone ketone) with high terephthalate content utilizing fast scanning calorimetry // *Polymer*. 2023. 271. P. 125810.
51. <https://www.extremematerials-arkema.com/en/product-families/kepstan-pekk-polymer-range>.
52. Wang W., Schultz J.M., Hsiao B.S. Dynamic study of crystallization- and melting-induced phase separation in PEEK/PEKK blends // *Macromolecules*. 1997. 30. 16. P. 4544...4550.
53. Choupin T., Debertrand L., Fayolle B. Influence of thermal history on the mechanical properties of poly(ether ketone ketone) copolymers // *Polym. Cryst*. 2019. 2. P. 6.
54. Kishore V., Ajinjeru C., Hassen A.A. et al. Rheological behavior of neat and carbon fiber reinforced poly (ether ketone ketone) for extrusion deposition additive manufacturing // *Polymer Engineering & Science*. 2020. 60. 5. P. 1066...1075.
55. Rodzeń K., McIlhagger A., Strachota B., Strachota A. Controlling crystallization: a key factor during 3D printing with the advanced semicrystalline polymeric materials PEEK, PEKK 6002, and PEKK 7002 // *Macromolecular Materials and Engineering*. 2023. T. 308. №. 7. P. 2200668.
56. Khashaba M.M., Shaheen H.A., Ibrahim W.H., Aldainy D.G. Accuracy of patient-specific temporal implants using PEKK // *Journal of Cranio-Maxillofacial Surgery*. 2021. 49. 10. P. 943...949.
57. Banerjee K., Debroy M., Balla V., Bodhak S. Recent progress in 3D-printed polyaryletherketone (PAEK)-based high-performance polymeric implants for musculoskeletal reconstructions // *Journal of Materials Research*. 2021. 36. 19. P. 3877...3893.
58. Van Koevering K.K., Gao R.W., Ahmed S., Green G.E. A 3D-printed lateral skull base implant for repair of tegmen defects: a case series // *Otology & Neurotology*. 2020. 41. 8. P. 1108...1115.
59. Burnard J.L., Parr W.C., Choy W.J. et al. 3D-printed spine surgery implants: a systematic review of the efficacy and clinical safety profile of patient-specific and off-the-shelf devices // *European Spine Journal*. 2020. 29. 6. P. 1248...1260.
60. Cheng B.C., Jaffee S., Averick S. et al. A comparative study of three biomaterials in an ovine bone defect model *The Spine Journal*. 2020. 20. 3. P. 457...464.

61. Kruse H.V., McKenzie D.R., Clark J.R., Suchowerska N. Plasma ion implantation of 3D-printed PEEK creates optimal host conditions for bone ongrowth and mineralization // *Plasma Processes and Polymers*. 2021. 18. 5. P. 2000219.
62. Jindal S., Manzoor F., Haslam N. Mancuso 3D printed composite materials for craniofacial implants: current concepts, challenges and future directions // *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2021. 112. 3. P. 635...653.
63. Villefort R.F., Diamantino P.J.S., Von Zeidler S.L.V. et al. Mechanical response of PEKK and PEEK as frameworks for implant-supported full-arch fixed dental prosthesis: 3D finite element analysis // *European Journal of Dentistry*. 2022. 16. 01. P. 115...121.
64. Hussein A.I., Unnikrisnan G.U. Bone mechanical properties in healthy and diseased states // *Annu. Rev. Biomed. Eng.* 2018. 20. 1. P. 119...143.
65. Cheng K., Liu Y., Wang R. et al. Topological optimization of 3D printed bone analog with PEKK for surgical mandibular reconstruction // *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2020. 107. P. 103758.
66. Garcia-Leiner M., Ghita O., McKay R., Kurtz S.M. Additive Manufacturing of Polyaryletherketones // *PEEK Biomaterials Handbook*. 2019. P. 89...103.
67. Adamzyk C.P., Kachel M., Hoss F. et al. Bone tissue engineering using polyetherketoneketone scaffolds combined with autologous mesenchymal stem cells in a sheep calvarial defect model // *Journal of Cranio-Maxillofacial Surgery*. 2016. 44. P. 985...994.
68. Benedetti L., Brulé B., Decreamer N. et al. Shrinkage behaviour of semi-crystalline polymers in laser sintering: PEKK and PA12 // *Materials & Design*. 2019. 181. P. 107906.
69. Vaes D., Van P. Puyvelde Semi-crystalline feedstock for filament-based 3D printing of polymers // *Prog. Polym. Sci.* 2021. 118. P. 101411.
70. Penumakala P.K., Santo J., Thomas A. A critical review on the fused deposition modeling of thermoplastic polymer composites // *Composites Part B: engineering*. 2020. 201. P. 108336.
71. Patent US 20110287255. High performance fibers. 2011.
72. Patent US 20110311811. PEKK composite fibre, method for manufacturing same and uses thereof. 2011.
73. Patent US 20120015577. Polyetherketoneketone nonwoven mats. 2012.
74. Пат. 2756466 RU. Процесс для производства волокна из полиэфиркетонкетона. 2017.
75. Goreninskii S.I., Melnik, E.Y., Plotnikov, E.V. Electrospinning of polyetherketoneketone fibers: The effect of fabrication regime on the morphology, physico-chemical and biological characteristics // *Polymer*. 2024. 311. P. 127549.
1. Lakshman R.V. Polyetherketones // *Journal of Macromolecular Science*. 1995, 4. P. 661...712.
2. Quiroga Cortes L., Causse N., Dantras E. etc. Morphology and dynamical mechanical properties of polyether ketone (PEKK) with metapheyl links // *J. Appl. Polym. Sci.* 2016, 133. P. 1...8.
3. Hay A.S. Aromatic polyethers // *Advances in Polymer Science*. 1967, 4. P. 496...527.
4. Kazantseva V.V., Askadskiy A.A., Salazkin S.N. etc. Vliyaniye khimicheskogo stroeniya poliefirketonov na ikh fizicheskiye kharakteristiki // *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya*. 2001. 1(43). P. 125...128.
5. Shakhmurzova K.T., Kurdanova ZH.I., Khashirova S.YU. etc. Poliefirketony. Polucheniye, svoystva i primeneniye // *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavede-niy. Seriya: 23 Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*. 2015. 3 (58). P. 3...11.
6. Choupin T., Fayolle B., Regnier G. etc. Isothermal crystallization kinetic modeling of poly(etherketoneketone) (PEKK) copolymer // *Polymer*. 2017, 111. P. 73...82.
7. <https://www.marketresearchfuture.com/reports/polyetherketoneketone-market-7783>
8. <https://www.arkema.com/global/en/products/product-families/pekk-kepstan/>.
9. Botkin J.H., Cotter R.J., Matzner M., Kwiatkowiak G.T. Poly (aryl ether ketone) block and chain-extended copolymers. 3. Preparation and characterization of poly (ether ketone ketone)/poly (ether sulfone) block copolymers // *Macromolecules*. 1993, 26. P. 2372...2376.
10. Ke Y.C., Fang. Z.J., Wang J.Z., Wu Z.W. Structure, crystallization, and properties of poly (aryl ether ketone ketone) s containing meta-phenyl links and their copolymers // *Journal of applied polymer science*. 1996, 8. P. 1293...1303.
11. Daoust D., Godard P., Devaux J. etc. Chemical modification of poly (ether ether ketone) for size exclusion chromatography at room temperature: 2. On the reliability of the derivatization procedure for PEEK molecular-mass determination—application to PEEK-carbon fibre composite // *Polymer*. 1994, 25. P. 5498...5503.
12. Bangarusampath D.S., Ruckdäschel H., Altstädt V. etc. Rheology and properties of melt-processed poly (ether ether ketone)/multi-wall carbon nanotube composites // *Polymer*. 2009, 24. P. 5803...5811.
13. Ray D., Comer A.J., Lyons J. et al. Mechanical characterisation of carbon fibre-PEEK manufactured by laser-assisted automated-tape-placement and autoclave // *J Appl Polym Sci*. 2015, 132. P. 41643...41653.
14. Yang J.L.Y., Shuai H. Review: Recent Progress on Poly (ether ether Ketone) and its Composites for Biomedical, Machinery, energy and Aerospace Applications // *Journal of Harbin Institute of Technology (New Series)*. 2020. 27. 3. P. 243...258.

15. Shi L., Bao F., Liu Y. et al. Design and synthesis of low dielectric poly (aryl ether ketone) from incorporation bulky fluorene groups and regular hydroquinone structure // *Langmuir*. 2023. 39. 32. P. 11439...11447.
16. Patent KR 20220120604. Process for the preparation of aromatic diethers and the preparation of the corresponding polyaryl ether ketones. 2022
17. Patent EP 3438085. Process for producing polyether ketone ketone. 2019.
18. Patent EP 3431522. Purification of polyetherketoneketone by centrifugal filtration. 2019.
19. Patent KR 102057205. Polyaryletherketone and method for manufacturing the same. 2019.
20. Kawada A., Mitamura S., Kobayashi S. Lanthanide trifluoromethanesulfonates as reusable catalysts: catalytic Friedel-Crafts acylation // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. 1993. 14. P. 1157...1158.
21. Ruiz D.M., Pasquale D.M., Martínez G.A. et al. Advances in novel activation methods to perform green organic synthesis using recyclable heteropolyacid catalysis // *Green Processing and Synthesis*. 2022. 11. 1. P. 766...809.
22. Liu Y.F., Hu C.W., Yang G.P. Recent advances in polyoxometalates acid-catalyzed organic reactions // *Chinese Chemical Letters*. 2023. 34. 5. P. 108097.
23. Gadipelly C.R., Deshmukh G., Bhargava S. et al. Acylation of Arenes // *Industrial Arene Chemistry: Markets, Technologies, Sustainable Processes and Cases Studies of Aromatic Commodities*. 2023. 2. P. 769...805.
24. Ghosh S., Nagarjun N., Alam M. et al. Friedel-Crafts alkylation reaction efficiently catalyzed by a diamide functionalized Zr (IV) metal-organic framework // *Molecular Catalysis*. 2022. 517. P. 112007.
25. Leo P., Crespi N., Palomino C. et al. Catalytic activity and stability of sulfonic-functionalized UiO-66 and MIL-101 materials in friedel-crafts acylation reaction // *Catalysis Today*. 2022. T. 390. P. 258...264.
26. Martín N., Cirujano F.G. Organic synthesis of high added value molecules with MOF catalysts // *Organic & Biomolecular Chemistry*. 2020. 18. 40. P. 8058...8073.
27. Patent US 3065205. Aromatic polyketones and preparation thereof. 1959.
28. Colquhoun H., Lewis D. Synthesis of aromatic polyetherketones in trifluoromethanesulphonic acid // *Polymer*. 1998. 29(10). P. 1902...1908.
29. Iwakura Y., Uno K., Takiguchi T. Syntheses of aromatic polyketones and aromatic polyamide // *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*. 1968. 6(12). P. 3345...3355.
30. Patent US 4846556. Ordered polyetherketones. 1989.
31. Gardner K.H., Hsiao B.S., Matheson R.R., Wood B.A. Structure, crystallization and morphology of poly (aryl ether ketone ketone) // *Polymer*. 1992. 33. 2483-95.
32. Tachrim Z., Wang L., Murai Y. et al. Trifluoromethanesulfonic Acid as Acylation Catalyst: Special Feature for C- and/or O-Acylation Reactions // *Catalysts*. 2017. 7(12). P. 40.
33. Rueda D.R., Zolotukhin M.G., Cagiao M.E., Balta Calleja F.J. Aromatic Polymers Obtained by Precipitation Polycondensation. 3. Thermal Behavior and Microstructure of PEKEKK Particles // *Macromolecules*. 1996. 29. P. 7016...7021.
34. Patent US 2019/0040189. Process for producing polyether ketone ketone. 2019.
35. Sakaguchi Y., Tokai M., Kato Y. Synthesis of poly (ether ketone) by Friedel-Crafts acylation: effects of reaction conditions // *Polymer*. 1993. 34. 7. P. 1512...1515.
36. Zolotukhin M.G., Rueda D.R., Calleja F.B. et al. Aromatic polymers obtained by precipitation polycondensation: 4. Synthesis of poly (ether ketone ketone) s // *Polymer*. 1997. 38. 6. P. 1471...1476.
37. Sakaguchi Y., Tokai M., Kato Y. Synthesis of poly (ether ketone) by Friedel-Crafts acylation: effects of reaction conditions // *Polymer*. 1993. 34. 7. P. 1512...1515.
38. Zolotukhin M.G., Colquhoun H.M., Sestia L.G. et al. Formation of crystalline macrocyclic phases during electrophilic precipitation-polycondensation syntheses of poly (arylene ether ketone) s // *Polymer*. 2004. 45. 3. P. 783...790.
39. Patent US 4611033. Process for stabilizing a poly(aryl ether ketone). 1985.
40. Patent US 4709007. Preparation of aromatic polymers. 1987.
41. Hsiao B.S., Gardner K.H., Cheng S.D. Crystallization of poly(aryl ether ketone ketone) copolymers containing terephthalate/isophthalate moieties // *J Polym Sci Part B Polym Phys*. 1994. 32. P. 2585...94.
42. Gardner K.H., Hisao B.S., Faron K.L. Polymorphism in poly(aryl ether ketone)s // *Polymer*. 1994. 35. P. 2290...5.
43. Choupin T., Fayolle B., Regnier G. et al. Isothermal crystallization kinetic modeling of poly (etherketoneketone)(PEKK) copoly-mer // *Polymer*. 2017. 111. P. 73...82.
44. Song P., Chen G., Wei Z. et al. Calorimetric analysis of the multiple melting behavior of melt-crystallized poly(l-lactic acid) with a low optical purit // *J Therm Anal Calorim*. 2013. 111. P. 1507...14.
45. Di Lorenzo M.L. Calorimetric analysis of the multiple melting behavior of poly(l-lactic acid) // *J Appl Polym Sci*. 2006. 100. P. 3145...51.
46. Shieh Y-T, Liu G-L. Temperature-modulated differential scanning calorimetry studies on the origin of double melting peaks in isothermally melt-crystallized poly(l-lactic acid) // *J Polym Sci Part B Polym Phys*. 2007. 45. P. 466...74.
47. Kong Y., Hay J.N. Multiple melting behaviour of poly(ethylene terephthalate) // *Polymer*. 2003. 44. P. 623...33.
48. Shang J., Song P., Li G. et al. Crystallization and melting behavior of poly (ether ketone ketone)(PEKK) copolymers synthesized by facile one-step method // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2023. 148. 21. P. 11727...11741.

49. *Croshaw C., Hamernik L., Ghanbari L. et al.* Melt-state degradation mechanism of poly (ether ketone ketone): the role of branching on crystallization and rheological behavior // *Polymer Degradation and Stability*. 2022. 200. P. 109968.
50. *Pomatto M.E., Moore R.B.* Crystallization kinetics and equilibrium melting temperature of poly (ether ketone ketone) with high terephthalate content utilizing fast scanning calorimetry // *Polymer*. 2023. 271. P. 125810.
51. <https://www.extremematerials-arkema.com/en/product-families/kepstan-pek-polymer-range>.
52. *Wang W., Schultz J.M., Hsiao B.S.* Dynamic study of crystallization- and melting-induced phase separation in PEEK/PEKK blends // *Macromolecules*. 1997. 30. 16. P. 4544...4550.
53. *Choupin T., Debertrand L., Fayolle B.* Influence of thermal history on the mechanical properties of poly(ether ketone ketone) copolymers // *Polym. Cryst.* 2019. 2. P. 6.
54. *Kishore V., Ajinjeru C., Hassen A.A. et al.* Rheological behavior of neat and carbon fiber-reinforced poly (ether ketone ketone) for extrusion deposition additive manufacturing // *Polymer Engineering & Science*. 2020. 60. 5. P. 1066...1075.
55. *Rodzeń K., McIlhagger A., Strachota B., Strachota A.* Controlling crystallization: a key factor during 3D printing with the advanced semicrystalline polymeric materials PEEK, PEKK 6002, and PEKK 7002 // *Macromolecular Materials and Engineering*. 2023. T. 308. №. 7. C. 2200668.
56. *Khashaba M.M., Shaheen H.A., Ibrahim W.H., Aldainy D.G.* Accuracy of patient-specific temporal implants using PEKK // *Journal of Cranio-Maxillofacial Surgery*. 2021. 49. 10. P. 943...949.
57. *Banerjee K., Debroy M., Balla V., Bodhak S.* Recent progress in 3D-printed polyaryletherketone (PAEK)-based high-performance polymeric implants for musculoskeletal reconstructions // *Journal of Materials Research*. 2021. 36. 19. P. 3877...3893.
58. *Van Koeveing K.K., Gao R.W., Ahmed S., Green G.E.* A 3D-printed lateral skull base implant for repair of tegmen defects: a case series // *Otology & Neurotology*. 2020. 41. 8. P. 1108...1115.
59. *Burnard J.L., Parr W.C., Choy W.J. et al.* 3D-printed spine surgery implants: a systematic review of the efficacy and clinical safety profile of patient-specific and off-the-shelf devices // *European Spine Journal*. 2020. 29. 6. P. 1248...1260.
60. *Cheng B.C., Jaffee S., Averick S., Swink I. et al.* A comparative study of three biomaterials in an ovine bone defect model *The Spine Journal*. 2020. 20. 3. P. 457..464.
61. *Kruse H.V., McKenzie D.R., Clark J.R., Szychowska N.* Plasma ion implantation of 3D-printed PEEK creates optimal host conditions for bone ongrowth and mineralization // *Plasma Processes and Polymers*. 2021. 18. 5. P. 2000219.
62. *Jindal S., Manzoor F., Haslam N. Mancuso* 3D printed composite materials for craniofacial implants: current concepts, challenges and future directions // *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2021. 112. 3. P. 635...653.
63. *Villefort R.F., Diamantino P.J.S., Von Zeidler S.L.V. et al.* Mechanical response of PEKK and PEEK as frameworks for implant-supported full-arch fixed dental prosthesis: 3D finite element analysis // *European Journal of Dentistry*. 2022. 16. 01. P. 115...121.
64. *Hussein A.I., Unnikrisnan G.U.* Bone mechanical properties in healthy and diseased states // *Annu. Rev. Biomed. Eng.* 2018. 20. 1. P. 119...143.
65. *Cheng K., Liu Y., Wang R. et al.* Topological optimization of 3D printed bone analog with PEKK for surgical mandibular reconstruction // *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2020. 107. P. 103758.
66. *Garcia-Leiner M., Ghita O., McKay R., Kurtz S.M.* Additive Manufacturing of Polyaryletherketones // *PEEK Biomaterials Handbook*. 2019. P. 89...103.
67. *Adamzyk C.P., Kachel M., Hoss F. et al.* Bone tissue engineering using polyetherketoneketone scaffolds combined with autologous mesenchymal stem cells in a sheep calvarial defect model // *Journal of Cranio-Maxillofacial Surgery*. 2016. 44. P. 985...994.
68. *Benedetti L., Brulé B., Decreamer N. et al.* Shrinkage behaviour of semi-crystalline polymers in laser sintering: PEKK and PA12 // *Materials & Design*. 2019. 181. P. 107906.
69. *Vaes D., Van P.* Puyvelde Semi-crystalline feedstock for filament-based 3D printing of polymers // *Prog. Polym. Sci.* 2021. 118. P. 101411.
70. *Penumakala P.K., Santo J., Thomas A.* A critical review on the fused deposition modeling of thermoplastic polymer composites // *Composites Part B: engineering*. 2020. 201. P. 108336.
71. Patent US 20110287255. High performance fibers. 2011.
72. Patent US 20110311811. PEKK composite fibre, method for manufacturing same and uses thereof. 2011.
73. Patent US 20120015577. Polyetherketoneketone nonwoven mats. 2012.
74. Patent 2756466 RU. Process for producing polyether ketone ketone fiber. 2017.
75. *Goreninskii S.I., Melnik E.Y., Plotnikov E.V.* Electrospinning of polyetherketoneketone fibers: The effect of fabrication regime on the morphology, physico-chemical and biological characteristics // *Polymer*. 2024. 311. P. 127549.

Рекомендована кафедрой электро- и нанотехнологии Тульского государственного университета. Поступила 29.10.24.