

**Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
Кабардино-Балкарский государственный
университет им. Х.М. Бербекова**

На правах рукописи

Гашаева Фатимат Абубовна

**СИНТЕЗ НОВЫХ ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНОВ
НА ОСНОВЕ ДИКЕТОКСИМА
4,4'-ДИАЦЕТИЛДИФЕНИЛОВОГО ЭФИРА**

Специальность 02.00.06 – высокомолекулярные соединения

диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
заслуженный деятель науки КБР,
доктор химических наук, профессор
Мусаев Юрий Исрафилович

Нальчик – 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	7
ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	14
<i>I.1. Особенности синтеза полигетероариленов в АДПР при повышенных температурах неравновесной поликонденсацией и полигетероциклизацией</i>	14
I.1.1. Закономерности образования простых эфирных связей и пиррольных циклов при синтезе ароматических (поли)эфиркетонов и (поли)формалей.....	15
I.1.2. Химическое строение исходных мономеров – определяющий фактор их способности к неравновесной (поли)конденсации и гетероциклизации.....	17
I.1.3. Некоторые особенности образования простых эфирных связей и пиррольных циклов: сходство и отличие	28
<i>I.2. Модификация полибутилентерефталата и поливинилхлорида с целью улучшения их эксплуатационных свойств</i>	37
ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	42
<i>II.1. Очистка исходных веществ</i>	42
<i>II.2. Методики синтеза премономеров и новых мономеров</i>	47
II.2.1. Дикетоксим 4,4'-диацетилдифенилового эфира	47
II.2.2. Дикетоксим НДКО-I	49
II.2.3. Дикетоксим НДКО-II	50
II.2.4. Дифторсодержащий мономер НДФСМ	51
II.2.5. Дихлорсодержащий мономер НДХСМ	52
II.2.6. Диглицидиловый эфир ДГЭ на основе НДКО-I и ЭХГ (эпихлоргидрина).....	52
<i>II.3. Синтез новых (со)полимеров</i>	53
II.3.1. Синтез ПФЭКО-I (первый способ).....	53
II.3.2. Синтез ПФЭКО-I (второй способ).....	54

II.3.3. Синтез ПФЭКО-I (третий способ).....	55
II.3.4. Синтез ПФЭКО-II.....	56
II.3.5. Синтез ПФЭКФО (первый способ).....	57
II.3.6. Синтез ПФЭКФО (второй способ).....	58
II.3.7. Синтез ПФЭКФО (второй способ).....	59
II.3.8. Синтез ПФЭКПО.....	60
<i>II.4. Методики инструментальных исследований мономеров и полимеров.....</i>	61
ГЛАВА III. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	64
<i>III.1. Особенности синтеза полигетероариленов, содержащих новое сочетание химических фрагментов в полимерной цепи, неравновесной поликонденсацией и полигетероциклизацией при повышенных температурах.....</i>	65
III.1.1. Образование гомо- и гетерокоординационных связей при синтезе простых ароматических полиэфиров в диметилсульфоксиде.....	65
III.1.2. Полимеробразующие стадии при синтезе ароматических поли- эфиров и полипирролов в ДМСО.....	68
<i>III.2. Синтез и свойства новых мономеров.....</i>	73
<i>III.3. Синтез и свойства новых (со)полимеров.....</i>	82
<i>III.4. Модификация полибутилентерефталата и поливинилхлорида до- бавками новых полифениленэфиркетоксимата (ПФЭКО-I) и полифениле- нэфиркетонформальоксимата (ПФЭКФО).....</i>	98
ВЫВОДЫ.....	102
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	103

Обозначения и сокращения:

1. АДПР – апротонный диполярный растворитель
2. ДМСО – диметилсульфоксид
- 3.ДФЭ – дифениловый эфир
4. ПМ – премономер
5. М – мономер
6. 4,4'-ДФДФК – 4,4'-дифтордифенилкетон
7. 4,4'-ДХДФК – 4,4'-дихлордифенилкетон
8. 4,4'-ДАцДФЭ – 4,4'-диацетилдифениловый эфир
9. 1,4-ДЭБ – 1,4-диэтинилбензол (*n*-ДЭБ – *n*-диэтинилбензол)
10. ДКО – дикетоксим
11. НДКО – новый дикетоксим
12. ДКОДА – дикетоксиматный дианион
13. НДКОДА – новый дикетоксиматный дианион
14. ДПМС – дипирролсодержащее модельное соединение
15. ТГА – термогравиметрический анализ
16. ДТГ – дифференциальный термогравиметрический анализ
17. ДТА – дифференциально-термический анализ
18. ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия
19. ПБТ – полибутилентерефталат
20. ПВХ – поливинилхлорид
21. ПФЭКО – полифениленэфиркетоноксимат
22. ПФЭКПО – полифениленэфиркетонпирролоксимат
23. ПФЭКФО – полифениленэфиркетонформальоксимат
24. ПФЭКПФО – полифениленэфиркетонпирролформальоксимат
25. ПФЭПФО – полифениленэфирпирролформальоксимат
26. ПФЭФО – полифениленэфирформальоксимат
27. Руг – фрагмент пиррольного кольца (C_4H_2NH)
28. ПСМ – пирролсодержащий мономер

Определения

В настоящей работе применены следующие термины с соответствующими определениями:

1. *Полигетероарилены* – полимеры, содержащие в основной цепи карбоциклические (фенильные) и гетероциклические (пиррольные) ароматические ядра, между которыми имеются различные структурные фрагменты (простые эфирные связи, кето-, оксиматные, формальные мостиковые группы).
2. *Премономеры* – исходные или промежуточные органические соединения, из которых синтезированы целевые полимеробразующие мономеры.
3. *Реакционная серия* – однотипные превращения при одних и тех же условиях проведения процесса, которому подвергается ряд соединений, исследуемый нами, типа X_i-R-A , где X_i – разнообразные заместители, которые оказывают какое-либо воздействие на реакционный центр; R – неизменная основа молекулы, постоянная для этой серии; A – нуклеофильный центр (например, $-O^-$ или $-OH$).
4. *Предравновесная стадия* – стадия формирования супернуклеофила, предшествующая полимеробразующим реакциям.
5. *Интермедиа́т* – промежуточное соединение, в нашем случае – комплекс Мейзенгеймера;
6. *Нуклеофуг* или *электрофуг* – уходящий нуклеофил или электрофил, образующие конечный побочный нецелевой продукт
7. *Положительный синергизм* является реальным феноменом, которым широко и с большим успехом пользуются в препаративной полимерной химии

Нормативные ссылки

В настоящей работе использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 4648-71. Пластмассы. Метод испытания на статический изгиб.

ГОСТ 12020-72. Пластмассы. Методы определения стойкости к действию химических сред.

ГОСТ 4647-80. Пластмассы. Метод определения ударной вязкости по Шарпи.

ГОСТ 11262-80. Пластмассы. Методы испытания на растяжение

ГОСТ 4651-82. Пластмассы. Методы испытания на сжатие

ГОСТ 14.004-83. Технологическая подготовка производства.

ГОСТ 19109-84. Пластмассы. Метод определения ударной вязкости по Изоду.

ГОСТ 28157-89. Пластмассы. Методы определения стойкости к горению

ГОСТ 24621-91. Пластмассы и эбонит. Определение твердости при вдавливании с помощью дюрометра (твердость по Шору).

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Создавая материалы с варьируемым комплексом свойств, можно перейти от использования традиционных материалов к использованию новых, что приведет к созданию изделий с необходимыми характеристиками и прогрессу в новых областях технологии и науки. Полимеры – это особый класс соединений со специфическими свойствами, которые должны обладать термо- и теплостойкостью, повышенной прочностью, радиационной и химической стойкостью, высокой износостойкостью и другими полезными качествами для того, чтобы их могли использовать в тех областях, где применяются традиционные материалы. Эти качества необходимы для материалов, которые применяются в космической и авиационной технике, микроэлектронике, электротехнике, машиностроении и других отраслях промышленности. В различных направлениях ведется разработка способов получения полимеров с комплексом новых свойств. Одним из этих способов является синтез новых мономеров, которые в последующем могут быть использованы в поликонденсации.

Поликонденсационные полимеры, в частности, простые ароматические полиэфиры с различными группировками в полимерной цепи – алифатическими, гетероциклическими, оксиматными, кето-группами и т.п., занимают важное место среди различных классов полимеров, которые обладают сочетанием ряда уникальных ценных свойств. Происходит систематическое наращивание объемов производства таких полимеров в связи с возрастанием потребности в изделиях на основе таких полимерных материалов.

Таким образом, актуальной становится синтез новых полигетероариленов, а также проблема разработки способов направленного изменения их свойств за счет включения в полимерную цепь новых сочетаний химических фрагментов. Такой способ формирования макромолекул полигетероариленов, то есть изменение природы исходных мономеров, позволяет в достаточно ши-

роких пределах варьировать свойства и структуру полученных полимеров, а также их химическое строение. Это все позволит решать самые разные практические задачи.

Объектом исследований являются процессы синтеза полигетероариленов с новым сочетанием различных химических фрагментов в полимерной цепи на основе ароматических мономеров, содержащих различные функциональные группы нуклеофильной и электрофильной природы.

Предмет исследований – синтез новых мономеров нуклеофильной и электрофильной природы на основе дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилового эфира, а также полигетероариленов из синтезированных мономеров, содержащих кетоксиматные $>C(CH_3)=N-O-$ фрагменты. Вместе с тем рассматривается возможность практического использования полученных полигетероариленов в качестве модифицирующей добавки к получаемым в промышленных масштабах полимерам (поливинилхлориду и полибутилентерефталату).

Цель работы:

- синтез новых бифункциональных мономеров на основе дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилового эфира, содержащих наряду с кетоксиматными фрагментами $(-C(CH_3)=N-O-)$ функциональные группы F-, Cl- и -ОН электрофильной и нуклеофильной природы;
- синтез нового бифункционального мономера на основе дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилового эфира, содержащего наряду с кетоксиматными фрагментами $(-C(CH_3)=N-O-)$ две глицидиловые группы;
- изучение основных закономерностей неравновесной поликонденсации в апротонном диполярном растворителе диметилсульфоксиде при синтезе простых ароматических эфиров и полиэфиров;
- синтез новых полигетероариленов (полифениленэфиркетоноксимата, полифениленэфиркетонформальдоксимата, полифениленэфиркетонпирролоксимата);
- исследование возможности использования синтезированного полимера в качестве модифицирующей добавки к промышленным полимерам.

Исходя из поставленной цели, нам необходимо было решить следующие задачи:

- синтезировать и идентифицировать мономеры, полимеры и сополимеры, которые в своем составе обладают новым сочетанием химических фрагментов (фенильные радикалы – простая эфирная связь – оксиматные группы – кетогруппы – метиленовые мостики – пиррольные циклы). Исследовать основные закономерности их синтеза, найти оптимальные условия поликонденсации в диметилсульфоксиде;
- учитывая факторы химической структуры исходных соединений и изученных особенностей $SN2_{Ar}$ - механизма реакции неравновесной поликонденсации при повышенных температурах, разработать оптимальные схемы поэтапного препаративного синтеза различных мономерных и (со)полимерных структур гетероариленов;
- для новых мономеров и полимеров определить: элементный состав, основные физико-химические свойства, в частности ИК- и ПМР-спектры, химическую стойкость;
- для некоторых полученных полимеров и композиций на основе ПБТ и ПВХ определить морфологию, термомеханические характеристики, а также провести термический анализ (ТГ, ДТГ, ДСК).

Поставленные задачи мы решали, используя результаты наших исследований, а также научные труды зарубежных и российских ученых. Для получения обоснованных и достоверных данных мы использовали современные методы исследования. Для новых мономеров и полимеров были определены их основные физико-химические свойства: ИК- и ПМР-спектры, химическая стойкость и проведен термический анализ – ТГ, ДТГ, ДСК, ДТА.

Часть исследований выполнялась в сотрудничестве с ведущими академическими институтами, а также в центре коллективного пользования «Рентгеновская диагностика материалов» КБГУ и НОЦ «Полимеры и композиты» КБГУ.

Научная новизна. На основе ароматического калиевого диоксимата 4,4'-диацетилдифенилового эфира, 1,4-диэтинилбензола, хлористого метилена, 4,4'-дифтордифенилкетона, 4,4'-дихлордифенилкетона, в апротонном диполярном растворителе диметилсульфоксиде синтезированы новые бифункциональные соединения со степенью конденсации $n = 2$. Получены полимеры и сополимеры на их основе, которые обладают новым сочетанием химических фрагментов в своем составе (фенильные радикалы – простая эфирная связь – оксиматные группы – кето-группы – метиленовые мостики – пиррольные циклы).

Получено 3 патента РФ на изобретения и 2 приоритетные справки:

- Полифениленэфиркетоноксимат и способ его получения (Патент РФ №2466153, Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Гашаева Ф.А., Киржинова И.Х.);
- Способ получения полифениленэфиркетоноксимата (Патент РФ № 2537402, Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Гашаева Ф.А., Кожемова К.Р.);
- Моно- и дикетимины на основе 4,4'-диацетилдифенилоксида и гуанидина и способ их получения (Патент РФ №2477271, Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Хаширова С.Ю., Лигидов М.Х., Киржинова И.Х., Гашаева Ф.А.);
- Полифениленэфиркетонформальдоксимат и способ его получения (приоритетная справка по заявке на патент №2014116368 от 22.04.2014г., Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Гашаева Ф.А., Кожемова К.Р., Балаева М.О.);
- Дикетоксимный мономер, содержащий пиррольные циклы и способ его получения (приоритетная справка по заявке на патент №2014123574 от 09.06.2014г., Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Гашаева Ф.А., Кожемова К.Р.).

Практическая значимость. Разработаны способы получения новых мономеров, содержащих кетоксимные группы, а также новых полигетероариленов на их основе. Основным качественным и количественным критерием оценки разработанных нами уникальных препаративных синтезов, является относительно высокий выход целевых продуктов. В частности, в ряде случаев для повышения выхода последних используется специально подобранный нами ка-

тализатор переносчика фаз. Все это приводит к энерго- и ресурсосбережению, способствует уменьшению вредного воздействия на окружающую среду.

Практическая значимость работы подтверждается тем, что по способу получения полимерных структур зарегистрировано ноу-хау: Ф.А. Гашаева, Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева, К.Р. Кожемова. Способ получения полимерных структур. Свидетельство о регистрации ноу-хау № 1 ООО «Мономеры и нанокompозиты» от 19.05.2014 г. Результаты, полученные в работе, вошли в утвержденные отчеты по грантам «УМНИК» (проект №14022) и «УМНИК на СТАРТ» (контракт №11358р/20523 от 14.01.2013) Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере.

Личный вклад автора. Лично автором или при его непосредственном участии проведены все экспериментальные исследования. Выбор объектов и предмета исследования, постановка задач, обобщение и трактовка полученных результатов, а также написание научных статей выполнены при участии научного руководителя.

Апробация работы. Основные результаты работы обсуждены и доложены на: IV Международной научно-практической конференции, Нальчик, 2008; I заочной Республиканской научно-практической конференции аспирантов, соискателей, молодых ученых и специалистов «Исследовательский потенциал молодых ученых- взгляд в будущее», 2010; Международной научной конференции - Перспектива-2010, Нальчик, 2010; II Международной научно-практической конференции, Нальчик, 2009; V Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы», Нальчик, 2009; Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспектива-2011», Нальчик, 2011; VII международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы», Нальчик, 2011; Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Перспектива-2012», Нальчик, 2012.

Публикация результатов. По теме диссертации опубликовано 20 печатных работ, в том числе 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ, и 3 патента на изобретение.

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка использованной литературы.

Глава I основной части диссертации включает обзор и анализ литературных данных, которые посвящены воздействию химической структуры исходных мономеров на их способность к поликонденсации, а также рассмотрены основные закономерности синтеза простых ароматических полиэфиров и полиформалей неравновесной поликонденсацией в апротонных диполярных растворителях, протекающие по механизму нуклеофильного замещения S_N2_{Ar} и S_N2_R .

Глава II посвящена практическим аспектам процессов синтеза мономеров и (со)полимеров, приготовлению композиций путем модификации синтезированными (со)полимерами промышленных полимеров, методикам инструментальных исследований мономеров, (со)полимеров и композиций.

Глава III посвящена обсуждению результатов. В ней рассматриваются основные особенности синтеза мономерных и (со)полимерных гетероариленов. Определены и обсуждены важнейшие физико-химические свойства синтезированных мономеров и (со)полимеров. Показана принципиальная возможность использования впервые синтезированного сополимера в качестве универсальной модифицирующей добавки к промышленным полимерам.

Работа выполнена при поддержке НИОКР по приоритетным направлениям развития науки и техники в рамках реализации программы «УМНИК» (проект №14022) и «УМНИК на СТАРТ» (контракт №11358p/20523 от 14.01.2013) Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере.

Автор выражает глубокую признательность доценту кафедры органической химии и высокомолекулярных соединений КБГУ Мусаевой Э.Б. и аспиранту Кожемовой К.Р. за участие в совместных исследованиях и обсуждении полученных результатов.

Диссертационная работа изложена на 117 стр., содержит 9 таблиц, 17 рисунков, 133 библиографические ссылки.

ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

I.1. Особенности синтеза полигетероариленов неравновесной поликонденсацией, гетероциклизацией и (со)полигетероциклизацией при повышенных температурах в АДПР

Представлен обзор и анализ литературных источников по закономерностям образования простой эфирной связи при синтезе арил-арил и арил-алкил ароматических эфиров и полиэфиров неравновесной поликонденсацией протекающих по нуклеофильному S_{N2Ar} и S_{N2R} механизмам соответственно, а также затронуты некоторые аспекты реакции гетероциклизации при образовании пиррольного цикла в АДПР при повышенных температурах. Также рассмотрено влияние химической структуры исходных мономеров на их способность к рассматриваемым процессам синтеза

Для данного класса синтезированных моно-, ди- и (со)полигетероариленов оптимальные условия синтеза определяются следующими сходными факторами:

- химическим строением исходных (пре)мономеров;
- химической природой функциональных групп;
- природой растворителя;
- степенью чистоты, концентрацией и соотношением реагирующих веществ;
- температурным режимом при проведении всего процесса синтеза;
- природой катализатора переносчика фаз;
- отсутствием или наличием характерных побочных реакций;
- последовательностью ввода в реакцию исходных веществ;
- длительностью процесса.

Вместе с тем, сходным для всех этих процессов является высокий выход целевого продукта (до 99%) и их практически неравновесный характер [1 – 3]. Однако, формальное различие и сходство данных процессов на этом не закан-

чивается, на что мы обратим внимание по ходу обсуждения при более детальном их рассмотрении.

1.1.1. Закономерности образования простой эфирной связи при синтезе ароматических (поли)эфиркетонов и (поли)формалей

В последние годы продолжает возрастать интерес полимерной химии к процессам, которые протекают в органических апротонных диполярных растворителях в различных условиях с участием соединений, которые содержат гидроксильные группы в качестве нуклеофильных реагентов. Существует достаточно много таких мономеров различного химического строения, которые содержат указанные функциональные группы ($-\text{OH}$ и $-\text{O}^-$). Эти мономеры могут вступать в химическое взаимодействие с другими мономерами электрофильной природы с образованием различных классов полимеров.

В связи с тем, что предметом наших исследований являются процессы синтеза ароматические мономеры, содержащих как фенольный гидроксил, так и гидроксил кетоксимной группы ($-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{OH}$) или подвижный атом галогена (F и Cl), а также синтеза полигетероариленов на их основе нас в первую очередь интересуют дикетоксимы. [4 – 6]. Предмет исследований – синтез новых мономеров с функциональными группами нуклеофильной и электрофильной природы на базе 4,4'-диацетилдифенилового эфира, а также полигетероариленов, содержащих в своем составе кетоксиматные $>\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{O}-$ фрагменты на основе полученных мономеров.

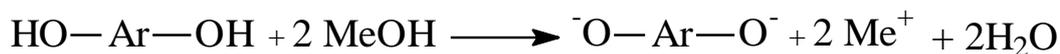
В качестве второго мономера в реакциях получения простых полиформалей используются дигалогенметаны [7, 11 - 13], а при синтезе простых ароматических полиэфиркетонов – дигалогенпроизводные ароматического ряда, которые содержат подвижные атомы галогена [8 – 10].

Указанные выше мономеры относительно легко могут вступать в реакции (поли)конденсации, благодаря чему по своей химической структуре либо используются, либо могут быть использованы для получения полиэфирфор-

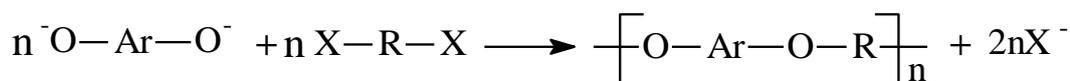
малей и полиэфиркетонов неравновесной поликонденсацией в органических растворителях, а именно в апротонных диполярных растворителях, согласно приведенным ниже схемам:

Схема 1 – Синтез простых ароматических полиэфиров в АДПР [3, 7 - 13]

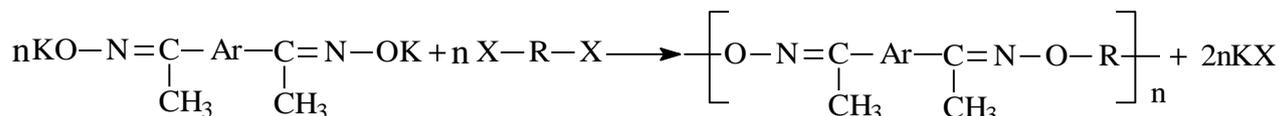
1 стадия (химическое иницирование):



2 стадия (получение полиэфиркетонов, полиформалей):



полиэфиры на основе дикетоксиматов калия:



где R – арильные и алкильные радикалы; Ar - разные арильные радикалы; Me = Rb, Cs, K, Na; X = Cl, F, реже Br.

Исходные дифенолы, дикетоксимы, а также так называемые "активированные" ароматические дигалогенпроизводные могут иметь как одноядерную, так и многоядерную структуру ароматического соединения. Мостиковой группировкой между фенильными ядрами дикетоксима (дикетоксимата), дифенола (дифенолята), могут быть —O—; —CH₂—; —C(CH₃)₂— и т.д.

В ароматических дигалогенпроизводных мономерах "активирующей" мостиковой группой атомов между фенильными ядрами могут быть электроноакцепторные группы типа —SO₂—; —CO—; —N=N—.

Существуют высоко- и низкотемпературная поликонденсация в зависимости от того, при какой температуре проводится основная реакция. Мы все реакции проводим при повышенных температурах. Данные процессы могут происходить в органических растворителях в разных условиях - в гомогенных или гетерогенных [1, 3].

Так, при получении полиэфиркетонов (температура синтеза выше 200°C) в ряде случаев поликонденсация протекает действительно в растворе; т.е. синтез протекает как процесс, в котором образующийся полимер и исходные мономеры хорошо растворимы в реакционной среде. При синтезе простых ароматических полиформалей и полиэфиров (температура синтеза ниже 100°C), когда исходные вещества (например, дифенолят и дикетоксимат щелочного металла) ограниченно растворимы в реакционной среде, а образующийся при этом полимер растворим, процесс обычно называют "протекающим в среде органического растворителя".

Автор [14] указывает, что для интенсификации нуклеофильного ароматического замещения атома галогена при синтезе простых ароматических полиэфиров в АДПР следует:

- использовать наиболее активный из дифенолятов – дифенолят калия;
- увеличить нуклеофильность дифеноксидного аниона путем структурных изменений в молекуле дифенолята;
- использовать в качестве галогенаренов дифторпроизводные;
- активировать галогеноарены путем введения в ароматическое кольцо более эффективного электроноакцепторного заместителя (обычно в орто- или пара- положении) [15];
- увеличить температуру синтеза.

1.1.2. Химическое строение мономеров – определяющий фактор их способности к неравновесной (поли)конденсации и гетероциклизации

Наряду с вышеперечисленными факторами, для (поли)конденсации и гетероциклизации решающую роль играет химическая природа и реакционная способность функциональных групп исходных (пре)мономеров.

Как известно, при взаимодействии исходных мономеров любые факторы, оказывающие влияние на относительную доступность реакционных центров, оказывают сильное влияние на их реакционную способность. Химиче-

ское строение исходных веществ является важнейшим из этих факторов. Оно во многом предопределяет результат протекания процесса получения полимера и характеризуется, во-первых, их реакционными функциональными группами, а во-вторых, степенью влияния на данные группы оставшейся части мономера.

а) Функциональные группы и их природа.

Способность исходных соединений (мономеров), которые содержат $-OH$ и $-O^-$ группы, вступать в реакции нуклеофильного замещения, обусловливается достаточной их нуклеофильностью или основностью. Нуклеофильность или основность исходного мономера в конкретном случае может быть недостаточна, однако это еще не означает, что нельзя достичь положительный результат другим путем.

Так, процесс синтеза ароматических простых полиэфиров протекает только при условии, что все гидроксильные группы соответствующих мономеров химически переведены в $-O^-$ группы под действием разных оснований (см. схему 1). При этом также существенное влияние на скорость протекания процесса оказывает природа катиона, чаще всего максимум активности приходится на калий [11, 12].

При получении пиррольного цикла в процессе реакции гетероциклизации из производных ацетилена и кетоксимов также важен перевод $-OH$ в O^- группу. Также важным и обязательным условием протекания процесса гетероциклизации является наличие метильной и метиленовой группы в α -положении к оксимной функции в исходных кетоксимах, так как именно они участвуют в построении пиррольного цикла [17 – 19].

Известно, что в ароматических соединениях химическая связь ненасыщенного атома углерода с галогеном достаточно прочна. Нуклеофильное замещение при синтезе простых ароматических полиэфиров протекает достаточно быстро, а подвижность галогена увеличивается, следовательно, увеличивается и скорость реакции, если в ароматические дигалогенпроизводные

ввести разные электроноакцепторные заместители. Эти заместители обычно называют “активирующими”. Нужно заметить, что реакционная способность дигалогенсодержащих веществ зависит не только от природы “активирующей группы”, но еще и от природы галогена [15-16, 20-21].

В заключение подчеркнем, что в реакциях, протекающих в апротонных диполярных растворителях, необязательно, чтобы все мономеры содержали заместители, которые чувствительны к действию оснований, об этом мы ниже скажем более подробно.

б) Структура мономеров и ее влияние на реакционную способность их функциональных групп. Внутри- и межмолекулярные взаимодействия.

Строение всей молекулы при синтезе полимеров играет существенную роль помимо функциональности мономеров. Взаимное влияние атомов в исходных реагентах является одним из важнейших их свойств, определяющим избирательность реакционных центров, которые несут избыток электронной плотности, к тем или другим электронодефицитным центрам. Имеется большой фактический материал в литературных источниках, который посвящен рассмотрению этого вопроса, также касающийся и химии полимеров [1-3, 45, 54, 64].

В основе данных процессов лежат органические реакции, протекание которых определяется орбитальным соответствием, взаимодействием зарядов или одновременно тем и другим. Это согласуется с введенными различиями между мягкими и жесткими основаниями и кислотами [45, 50, 51].

Типичным примером зарядового взаимодействия является взаимодействие жесткой кислоты с жестким основанием в ходе процесса неводного титрования, в то время как реакция мягкой кислоты с мягким основанием, примером которой является образование координационных соединений, протекает под орбитальным контролем. В нашем случае процессы образования полимеров, включающие несколько стадий, определяются как зарядовым взаимодействием, так и орбитальным соответствием одновременно.

Реакционная способность функциональных групп мономеров зависит от их структуры, и при оценке этой зависимости в литературных источниках существуют разные подходы: как кинетические, так и термодинамические, как количественные, так и качественные [9, 11, 20]. Химические свойства мономеров в ходе данных процессов будет зависеть от запаса химического средства на реакционном центре и от природы всех реагентов, участвующих в процессе: исходных веществ, растворителя, продуктов реакции, промежуточных частиц, побочных продуктов и т.д. Следовательно, все вышеуказанные факторы нужно учесть для направленного воздействия на весь процесс, так как они могут повлиять на доступность электронов реакционного центра (функциональной группы) или электронную плотность исследуемого мономера. Как меж-, так и внутримолекулярным взаимодействием может быть обусловлена природа этих факторов. Рассмотрим подробнее некоторые из них, учитывая, что в основном все исследуемые нами исходные мономеры -ароматические соединения.

Фактор химического строения. Индуктивный ($\pm I_s$), мезомерный ($\pm M$) и гипермезомерный ($+M$) эффекты, уменьшая или увеличивая электронную плотность, постоянно действуют на реакционном центре и в основном состоянии вызывают поляризацию молекулы. Наряду с ними могут иметь место и стерические эффекты, обусловленные наличием в них объемных заместителей в зависимости от того, какое строение имеет мономер.

Термодинамическая реакционная способность соединений характерна для процессов без существенных кинетических причин для торможения реакции. К примеру, в реакциях нейтрализации протон $-OH$ группы кислоты является легко доступным реакционным центром. В данном случае можно пользоваться константой равновесия для оценки реакционной способности мономера, которая учитывает указанные выше эффекты поляризации (к примеру, константы диссоциации). Этот момент можно рассматривать, имея ввиду, что стереоспецифические эффекты - это классические пространственные затруд-

нения, которые препятствуют доступу реагента к реакционному центру. Такой подход широко используется в литературных источниках.

Основываясь на этом подходе, и учитывая, что одни и те же факторы качественно влияют на силу оснований и кислот, мы можем обосновать комплексообразующие и кислотно-основные свойства исследуемых соединений [43, 45-46, 64].

При исследовании закономерностей протекания реакций получения простых ароматических полиэфиров наблюдается немного другая картина. В данном случае весь процесс условно можно разделить на три составных этапа – предравновесная стадия, на которой происходит дестабилизация исходного состояния, скорость-определяющая стадия – стабилизация переходного состояния, и стабилизация конечного продукта. Механизм данных реакций определяет их кинетику, и скорость реакций определяется не просто конечным результатом, но еще и некоторыми деталями химического процесса. По этой причине при проведении кинетических исследований учитывают разность энергий начального и переходного состояния, в то время как при термодинамических исследованиях рассматривают разность энергий конечного и начального состояния.

В предравновесном состоянии поляризационные эффекты можно применять для того, чтобы охарактеризовать реакционную способность исходных соединений, т.е. перед началом основной реакции. Более того, поляризационные эффекты, которые постоянно действуют в исходных соединениях на переходное состояние, можно формально перенести без изменения в виде первого “приближения”. Но необходимо помнить, что при рассмотрении процесса активации учитывается то, что сильное воздействие на протекание всей реакции может оказать подход реагента за счет увеличения реакционной способности вступающей в реакцию молекулы. При этом электронные смещения, так называемые «эффекты поляризуемости», зависят от времени.

Вместе с поляризационными эффектами, которые действуют постоянно, существуют индуктомерные ($\pm I_d$), электромерные ($\pm E$), гиперэлектромерные ($+E$) эффекты [29, 45]. В переходном состоянии всеми участниками этого процесса создаются классические пространственные затруднения, препятствующие подходу реагента к реакционному центру, и дополнительное напряжение, и, говоря о стерических эффектах необходимо теперь учитывать это при таком подходе.

Реакционную способность очень часто нельзя измерить термодинамическими параметрами при протекании процесса синтеза полимеров. Поэтому количественно ее измеряют константой скорости реакции - k_v , или же, говоря по-другому, скоростью химической реакции при определенной температуре, которая по-другому называется кинетической реакционной способностью. Спектральные свойства исходных мономеров, или же возбужденные электронные состояния, связаны определенным образом с поляризуемостью. В связи с этим имеет место исследование путем физических методов влияния эффектов поляризуемости, наряду со способом отбора аликвотных частей реакционной смеси с последующим титриметрическим определением кинетических параметров реакции и их состава.

Кинетический и термодинамический подходы при оценке реакционной способности функциональных групп мономеров взаимно дополняют и не противоречат друг другу, взаимосвязь между ними называют принципом линейности свободных энергий (ПЛСЭ). Математическое выражение этого принципа – уравнения Гаммета – имеет следующий вид [29, 43, 45, 46]:

$$\lg [k_X/k_H] = \rho \lg [K_X/K_H];$$

$$\lg [k_X/k_H] = \rho \sigma_X, \text{ где}$$

K_X и K_H ; k_X и k_H - это соответственно константы скорости реакций и константы ионизации незамещенных и имеющих заместитель X соединений; σ_X - константа Гаммета; ρ - константа реакции. Их значения могут быть как отрицательными, так и положительными.

Характеризуя константы σ_X и ρ , особо отметим, что изменение значений ρ при переходе от одной реакционной серии к другой по величине и по знаку может зависеть от ряда факторов: степени передачи на реакционный центр электронных эффектов заместителей; условий протекания реакции, механизма реакции (типа химического превращения). Одновременно способность заместителей к изменению электронной плотности на реакционном центре в сравнении с атомом водорода характеризуется σ_X - константы Гаммета, т.е. отражают степень и характер их влияния в количественной форме на восприимчивость реакционного центра к воздействию разных типов реагентов. Следовательно, ввиду того, что экспериментальное определение σ_X и ρ - констант для конкретной реакционной серии позволяет достаточно полно охарактеризовать те или иные процессы, оно является очень важным.

Теперь рассмотрим используемые широко кинетический и термодинамический подходы, которые позволяют определить на практике параметры, количественно характеризующие реакционную способность мономеров в исследуемых нами процессах.

Говоря о процессах и реакционных центрах, которые представляют научный интерес для нас, естественно ожидаемо, что кислотность или основность реагентов может изменяться с их электрофильностью или нуклеофильностью, т.к. все эти понятия отражают доступность реакционных центров. Но в связи с тем, что мы рассматриваем одни и те же вещества, эту параллель можно не считать строгой, но в каждом случае значительно могут отличаться природа и состав реакционных центров, которые участвуют в процессах, и переходное состояние.

Поэтому постараемся сначала дать общее определение вышеуказанным понятиям:

Нуклеофильность – это способность отдавать электронную пару другому атому. В случае, рассматриваемом нами, электронная пара передается атому углерода, находящемуся в sp^2 и sp^3 - гибридованном состоянии.

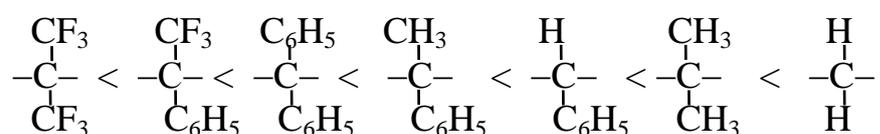
Основность – это способность передавать атому водорода электронную пару.

Нуклеофильность – это кинетическая характеристика, а основность – термодинамическая. Вторая практически не зависит от стерических факторов, в то время, как первая проявляет сильную чувствительность к ним. Как мы выше указали, в процессе синтеза полимеров способность исходных соединений вступать в реакцию во многих случаях невозможно измерить с помощью термодинамических параметров, и тогда неоценимым является кинетический способ изучения этих процессов, который основан на определении константы скорости реакции. К сожалению, в основном в существующих литературных источниках реакционная способность мономеров оценивается по значению молекулярной массы полимера или при помощи константы скорости реакций, т.е. в основном ограничиваются качественной характеристикой заместителей в исходных соединениях и не пользуются количественными параметрами (ρ_K или σ -констант) и корреляционными уравнениями.

Итак, рассмотрим как в реакциях поликонденсации основность или нуклеофильность исходных соединений зависит от их химического строения.

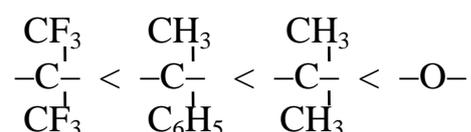
В работе [32] при синтезе неравновесной высокотемпературной поликонденсацией простых полиэфиров в растворе исследуется влияние химической структуры дигидроксилсодержащих соединений на их реакционную способность.

Авторы [55] отмечают, что электроноакцепторные заместители между фенильными ядрами понижают реакционную способность дифенола, а электронодонорные наоборот увеличивают. Мостиковые группы в молекулах дифенолов в зависимости от величины их реакционной способности можно расположить в следующей последовательности (при температуре 180° С):



Также, по итогам той же работы можно увидеть, что константы скорости реакции у ди-(4-гидроксифенил)фенилметана и ди-(4-гидроксифенил)метана с меньшей интенсивностью увеличиваются с повышением температуры, чем в случае 2,2-ди-(4-гидроксифенил)пропана. Получается, что температурный коэффициент константы скорости реакции у дифенола с мостиковой группой, которая проявляет гиперэлектромерный (+E) эффект, меньше, чем у 2,2-ди-(4-гидроксифенил)пропана. Это, скорее всего, происходит вследствие разного изменения вкладов гиперэлектромерного (+E) и индуктомерного (+I_d) механизмов передачи электронных воздействий с изменением температуры.

Акутин, Родивилова, Королева подробно исследовали зависимость реакционной способности разных дифенолов при получении в различных растворителях политриазиниловых эфиров в присутствии акцепторов хлороводорода. Было установлено, что введением электронодонорной мостиковой группы между фенильными ядрами дифенолов можно увеличить константы скоростей реакции[56]. Так, константа скорости возрастает при переходе от 2,2-ди-(4-гидроксифенил)-1,3-гексафторпропана к 4,4'-диоксидифенилоксиду более чем в 100 раз. Данные результаты располагаются в следующий ряд:



В работах [13, 36, 47, 58] обсуждается влияние на реакционную способность при синтезе простых ароматических полиэфиров химического строения дифенолов, т.е. дифеноксидных анионов, которая характеризуется молекулярной массой и выходом полимера, а в некоторых случаях еще и константой скорости реакции. Байрон и Шульц [20, 54] определили, что реакционная способность дифенолов при получении полисульфонов находится в обратно пропорциональной зависимости от их кислотности, соответственно, прямо пропорциональной от нуклеофильности или основности их дифеноксидных анионов. Они обнаружили, что дифеноксидные анионы дифенилолпропана взаи-

модействуют с дихлордифенилсульфоном гораздо быстрее, чем соответствующие дифеноксидные анионы диоксидифенилсульфона. Важным результатом данной работы являются обнаруженные разные значения констант скоростей феноксидных анионов второй и первой гидроксильных групп.

В упомянутых выше исследованиях по определению влияния химического строения дифенолов на их реакционную способность при синтезе простых полиэфиров показано также и влияние строения заместителей в *o*-положении к реакционному центру, т.е. гидроксильной группе. Как при синтезе полиэфиркетонов [10], так и при синтезе полисульфонов [35] наблюдаем уменьшение реакционной способности дифенолов при введении заместителей в *o*-положение к гидроксильной группе (реакционному центру). Такое уменьшение константы скорости реакции для *o*-замещенных дифенолов объясняется созданными заместителями, расположенными в *o*-положении к гидроксильной группе дифенола, пространственными затруднениями. Авторами установлено, что при использовании в качестве *o*-заместителей изопропильного, метильного радикалов и хлора пространственные затруднения, которые создаются атомом хлора в *o*-положении к гидроксильной группе, меньше, чем в случае изопропильного радикала и близки по значению к стерическим затруднениям, которые создаются метильным радикалом.

Дикетоксимы различного химического строения с успехом могут быть использованы при получении простых полиэфиров. Об этом и говорилось в работе [5, 6]. Кетоксимы общей формулы $R(R^1)C=N-OH$ ($R, R^1 =$ алкил-, алкенил-, арил-, аралкил, гетарил) – это производные кетонов и гидроксиламина. Дикетоксимы – производные дикетонов и гидроксиламина. Дикетоксимы по многим свойствам напоминают дифенолы и содержат в гидроксильной группе атом водорода, являющийся очень подвижным. Они, взаимодействуя с основаниями, образуют соответствующие оксиматы, используемые в самых различных реакциях нуклеофильного замещения S_N2 при синтезе простых (поли)эфиров (полиоксиматы) и (поли)гетероциклизации полиариленпирролов

[14, 17-19]. Если мы говорим о том, как влияет химическое строение на реакционную способность арилкетоксимов как нуклеофильных реагентов, нужно учесть все вышеизложенные факторы, о которых говорилось при рассмотрении дифенолов, в том числе и резонансное взаимодействие, в связи с тем, что данная система является сопряженной.

А теперь перейдем к рассмотрению влияния химической структуры электрофильного реагента на реакционную способность при получении простых полиэфиров. В указанных реакциях введение в молекулу электрофила электроноакцепторного заместителя приводит к возрастанию константы скоростей этих реакций [9, 10, 14].

Необходимо отметить, что реакционная способность алифатических гемдигалогенпроизводных электрофильных реагентов в данных реакциях при остальных равных условиях в отношении гидроксильной и $-O^-$ – групп значительно выше, чем их ароматических аналогов [29].

Активирующая способность электроноакцепторной мостиковой группы между фенильными ядрами и природа заместителей в ароматическом ядре оказывает сильное влияние на способность вступать в реакцию ароматических дигалогенпроизводных при синтезе простых ароматических полиэфиров [45, 77]. Сильные электроноакцепторные заместители, к примеру, $-SO_2-$, $-NO_2$, $-CO-$ и т.п., введенные в *n*- или *o*-положение по отношению к галогену, т.е. реакционному центру атома углерода, увеличивают подвижность этого галогена. Допустим, в молекуле 4,4'-дихлордифенилсульфона по сравнению с хлорбензолом за счет электроноакцепторных свойств сульфогруппы, которые вызваны $\pi-d$ сопряжением, возрастает подвижность атома хлора. Байрон и Шульц определили [20, 54], что чем выше реакционная способность электрофильного центра ароматических дигалогенпроизводных, тем сильнее электроноакцепторные свойства активирующих групп. Это рассмотрено и количественно подтверждено при изучении кинетики взаимодействия фенолята калия с 4,4'-дихлордифенилсульфоном и *n*-нитрохлорбензолом [37]. Реакцион-

ная способность 4,4'-дихлордифенилсульфона ниже по сравнению с *m*-нитрохлорбензолом из-за более высокой электроноакцепторной способности нитрогруппы по сравнению с сульфогруппой. Одновременно Байрон и Шульц [20] полагают, что реакционная способность первого и второго электрофильного центра в 4,4'-дихлордифенилсульфоне неодинаковая.

Но, тем не менее, в работах [30, 42] указывается, что вполне можно предположить, что должна иметь различия реакционная способность первого и второго электрофильных центров ароматических дигалогенпроизводных, которые содержат между фенильными ядрами “активирующие” мостиковые группировки, хотя бы исходя из их химического строения.

Сравнительно меньшую активность при исследовании того, как меняется значение молекулярной массы полиарилэфиркетонов на основе 2,4'-дифторбензофенона и 4,4'-дифторбензофенона показал 2,4'-дифторбензофенон. Это связано с тем, что уменьшается реакционная способность в *o*-положении к активирующей группе атома фтора в сравнении с *m*-положением, иначе говоря, из-за достаточно объемного нуклеофила возникают стерические затруднения в реакции [33].

1.1.3. Особенности синтеза простых ароматических полиэфиркетонов и полиформалей

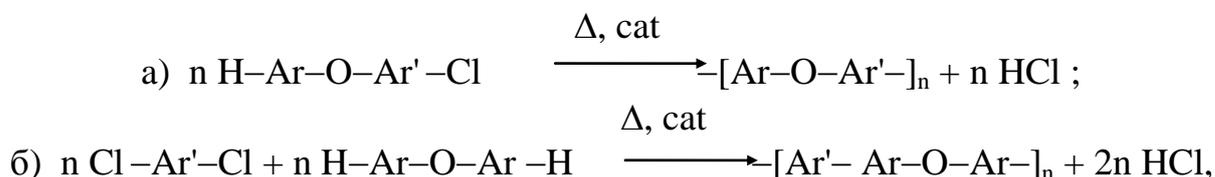
Простая эфирная связь образуется за счет четырех основных методов: заместительный, присоединительный, восстановительный, окислительный [29, 43, 50]. Мейервейн дал более обширный обзор по получению простых эфиров [30]. Хей А.С. подробно рассмотрел использование вышеуказанных методов при получении линейных простых ароматических полиэфиров, обладающих высокой молекулярной массой [13, 26]. Необходимо отметить использование принципиально разных подходов при получении полимерной цепи, которая содержит простую эфирную связь, в зависимости от строения исходных соединений [14]:

- в структуре одного или обоих из исходных соединений простая эфирная связь уже имеется;
- простая эфирная связь образуется в ходе процесса протекания реакции поликонденсации.

Чаще всего при получении простых ароматических полиэфиров пользуются двумя заместительными способами - нуклеофильным и электрофильным, и каждый из них имеет свои недостатки и преимущества.

Когда в структуре одного из исходных соединений простая эфирная связь уже содержится - это **электрофильный способ**. Известен способ получения полиэфиркетонов и полиформалей в достаточно жестких, т.е. в отсутствии растворителя при температурах выше 150°C, и мягких условиях – в растворе, которая основана на реакции Фриделя-Крафтса в присутствии кислот Льюиса в качестве катализаторов (например, катализаторы AlCl₃, BF₃ и т.п.) [15, 16, 49].

Схематически это отображается следующим образом:



где: Δ - повышенная температура; cat - катализатор;

Ar - фенильный или арильный радикал; Ar' = для а) Ar-CH₂-, Ar-CO-; для б) -CH₂-Ar-CH₂-, -CO-Ar-CO-.

Для рассмотренного случая (б) исходными мономерами являются электронодонорные простые диариловые эфиры с соответствующими дигалогеналканами (дигалогеналкиларенами); дихлорангидридами многоядерных ароматических кислот, которые инертны к используемому растворителю; дисульфохлоридами.

Электрофильный способ имеет ряд недостатков:

- выделяющаяся при разложении комплекса соляная кислота, требующая утилизации;
- расход воды на утилизацию HCl;
- сложность контроля попадания в полимер солей металлов;
- использование труднодоступных дигалогенпроизводных, к которым предъявляются особые требования [30].

Нуклеофильный способ – это способ, при которой простая эфирная связь может уже содержаться в структуре одного из исходных мономеров или простая эфирная связь может образоваться в ходе реакции поликонденсации. Реакция нуклеофильного замещения, которая приводит к образованию простой эфирной связи, впервые была введена в практику Вильямсоном [45, 46, 50]. Данная реакция в последующем была несколько модифицирована с целью получения полимеров. Синтез линейных простых ароматических полиэфиров в основном осуществляется при повышенных температурах в расплаве или растворе.

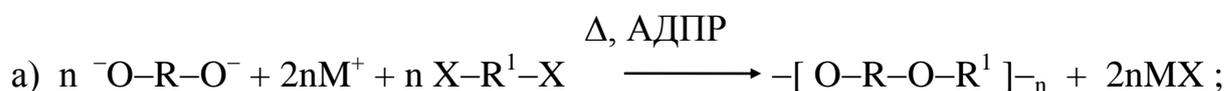
Отметим, что в ходе получения моно- и дифенолятов щелочных металлов при синтезе указанных классов полимеров в расплаве чаще используются бикарбонаты и карбонаты щелочных металлов [56], а не гидроокиси.

Основное внимание нами было уделено методу синтеза простых ароматических полиэфиров (полиэфиркетонов и полиформалей) в растворе апротонных диполярных растворителей и, в первую очередь, диметилсульфоксиде. В наше время при получении этих полиэфиров широко практикуется применение «активированных» ароматических дигалогенпроизводных или гемдигалогенметиленов. Метод неравновесной нуклеофильной поликонденсации при высокой температуре, катализируемый суперосновной средой, может протекать в гетерогенной или гомогенной среде в одну или две стадии. Все компоненты загружаются одновременно (с или без азеотропообразователя), когда мы имеем дело с одностадийным процессом. Далее проводят поэтапное увеличение температуры, вначале до температуры азеотропной отгонки воды (и

удаления углекислого газа, когда используют бикарбонаты и карбонаты щелочных металлов), потом до температуры, при которой проходит синтез, после чего производят выдержку до достижения заданного значения вязкости [3, 46]. В патенте [35] описан способ, при котором в исходных компонентах содержится некоторый массовый процент воды, но при этом процесс проводят при отсутствии азеотропообразователя. В случае если скорость реакции поликонденсации значительно больше побочной реакции гидролиза, применим одностадийный метод.

Как и в случае одностадийного процесса, при двухстадийном процессе [22, 23, 35, 101-104, 106] на первой стадии происходит образование дифенолятов. Далее удаляют воду и углекислый газ (при добавлении бикарбонатов и карбонатов щелочных металлов) и вносят в реакционную зону второй исходный мономер - дигалогенпроизводное соединение, после чего устанавливают температуру синтеза, далее выдерживают до достижения необходимого значения вязкости.

Схему основной реакции можно представить следующим образом:



Рассмотрим схему реакции гомополиконденсации, т.е. когда в состав одной и той же молекулы исходного мономера входят обе функциональные группы:



где $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{Rb}$; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ реже Br ; Δ - повышенная температура; $^-\text{O}-\text{R}-\text{O}^-$ = дифеноксидные или диоксиматные анионы; $\text{R}^1 = -\text{CH}_2-$ (полиформаль), $-\text{Ar}-\text{CO}-\text{Ar}-$ (полиэфиркетоны).

Такие растворители как ДМСО, диметилформамид, диметилацетамид, гексаметилфосфорамид, смесь ДМСО + хлорбензол были использованы Шульцом и Байроном [20, 54] для того, чтобы определить влияет ли природа

растворителя на реакцию нуклеофильного замещения при получении полисульфонов. Байрон и Шульц установили отсутствие зависимости скорости реакции от природы указанных растворителей, в том случае, если феноляты растворимы в нем и не выпадают в осадок. Это явление характерно для растворителей, которые практически не участвуют в стабилизации исходного нуклеофила и активированного комплекса. Таким образом, на лимитирующей стадии процесса в реакциях получения полиэфиркетонов и полисульфонов в апротонных диполярных растворителях возможно образование активированного комплекса анионного типа, называемого комплексом Мейзенгеймера [3, 46]. Присутствие инертных неполярных растворителей в реакционной зоне, таких, как хлорбензол и бензол при температурах выше 200°C, не влияет на ход реакции. Процесс получения полиформалей также успешно проходит и в таких неполярных органических растворителях, как, например, толуол, бензол, хлорбензол и т.п. [7, 11-14, 60, 61, 68]. Для решения проблемы плохой растворимости дифенолята (фенолята) щелочного металла при получении полиэфиркетонов или полиформалей в гетерогенной среде, широко используются катализаторы переносчика фаз, из которых наибольшее распространение приобрели краун-эфиры, четвертичные фосфониевые и аммониевые соли, и т.п. [57, 59].

В последние годы ведется работа по поиску «универсального» щелочного агента, который позволил бы проводить синтез как в среде низкокипящего, так и высококипящего растворителей с получением качественных полимеров для использования в промышленных условиях [57-65].

Было установлено, что активность каталитической системы в АДПР возрастает с увеличением атомного номера катиона, достигая максимума активности при наличии калия:



Исходя из этих данных, в патентной литературе предлагаются различные комбинации и соотношения гидроксидов, карбонатов, бикарбонатов,

сульфидов, фторидов щелочных металлов в сочетании с Al_2O_3 или SiO_2 . Для примера предложим комбинацию, в состав которого входит карбонат натрия и один активный щелочной металл, например, калий. Опираясь на данные литературных источников [14], одну из «универсальных» систем щелочного агента относительно одного моля дифенола, можем представить следующим образом: 1 моль Na_2CO_3 + 0,1 моль K_2CO_3 + 0,01 моль $Na_2S \cdot 9H_2O$ + 0,01 моль Al_2O_3 или SiO_2 . Такая «универсальная» система щелочного агента обычно проявляет синергический эффект [9, 10, 14].

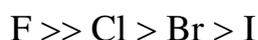
Таким образом, при получении полиэфиркетонов и полиформалей имеется много общего как при выборе растворителей, катализатора переносчика фаз, так и «универсальной» системы щелочного агента.

Выбор дигалогенпроизводных и дифенолов. Реакционная способность дифенолятов и дигалогенпроизводных значительно возрастает с увеличением температуры синтеза и растворимости в данном растворителе. Значительную роль также играет химическое строение исходных реагентов. Далее приводятся некоторые дополнительные данные.

Изопропильная группа является «граничной», в присутствии которой еще образуется полимер, в случае 3,6,3¹,6¹-тетраалкилзамещенных дифенолов [56]. Отметим, что скорость реакции уменьшается при наличии заместителей в *o*-положении относительно реакционного центра (электрофила и нуклеофила). А их присутствие (кроме галогенов) препятствует образованию разветвленных, циклических и сшитых структур полимеров, что мы можем наблюдать при использовании дифенолов с незанятыми *o*-положениями [50].

Выше было рассмотрено влияние природы активирующей электроноакцепторной группы и природы галогена на реакционную способность «активированных» ароматических дигалогенсодержащих соединений. Получение полиэфиркетонов относится к реакциям нуклеофильного замещения типа S_{N2Ar} , и в литературе [22, 23, 35, 101-106] отмечается, что из галогенпроизводных большую активность для таких реакций проявляют фторпроизводные. Для

всех вышеназванных реакций в зависимости от природы галогена в «активированных» ароматических дигалогенсодержащих мономерах было качественно одинаковое изменение скоростей. Оно соответствует следующему ряду подвижности галогенов:



Это неоднократно было подтверждено экспериментальными результатами по синтезу данных полимеров [14, 78, 106]. Это связано с тем, что атом фтора обладает сильным электроноакцепторным ускоряющим действием на стадии присоединения нуклеофильного реагента. Атом углерода, связанный с фтором, более легко атакуется нуклеофилом, так как он становится более положительно заряженным в результате такого действия (электрофильным). Полученные значения молекулярных масс полимеров и времени протекания процесса – единственные количественные результаты, подтверждающие данную закономерность [43]. Стадия образования активированного комплекса Мейзенгеймера фактически не затрагивается.

Для получения полиформалей в АДПР в качестве дигалогенпроизводных чаще всего применяются гемдихлор- и дибромметаны (иногда и смешанные бромхлорпроизводные) [78-81]. Указанная реакция, скорее всего, происходит по S_N2_R синхронному механизму замещения у насыщенного атома углерода. Для данных реакций, чем сильнее связь галоген – углерод, которая возрастает от йода к фтору, тем труднее уходящая группа превращается в преимущественно несольватированный нуклеофил. Таким образом, в данном случае мы наблюдаем следующий ряд легкости отщепления аниона галогена:



Таким образом, реакция замещения первого атома галогена для подобных реакций является скоростью-определяющей стадией процесса синтеза. Как только образуется простая эфирная связь посредством взаимодействия первого галогена в дигалогенметилена, кислород, как это ранее делал второй галоген, начнет оттягивать электроны (-I эффект), но намного сильнее [52, 53]. В

результате этого конденсация наступает сразу же за первой стадией, и вторая стадия не является лимитирующей.

При синтезе полиформалей желательно использовать гемдибромметилены, с температурой кипения выше, чем температура кипения дихлорметана, поскольку в случае получения полиэфиркетонов большое значение имеет растворимость дифенолятов щелочных металлов. Это позволяет проводить реакцию при более высокой температуре, т.е. в более оптимальных условиях [61].

Влияние побочных реакций и соотношения исходных реагентов. В работах [57-59, 78, 80, 81] приведены основные данные, в которых отражается влияние нарушения эквимольности соотношения исходных мономеров на среднемассовую молекулярную массу (M_w) и приведенную вязкость раствора полимера при получении линейных простых ароматических полиэфиров. Такие типы реакции неравновесной поликонденсации в растворе, когда среда гомогенная, при высоких температурах подчиняются правилу неэквивалентности и протекают по механизму нуклеофильного замещения S_N2_{Ar} [21]. Как известно, молекулярная масса полимера достигает максимальной величины при соотношении реагентов 1:1, в случае отсутствия побочных реакций в процессе поликонденсации. Однако, иногда очень своеобразно проявляется влияние эквимольности соотношения исходных мономеров для реакции неравновесной поликонденсации, протекающих с высокой скоростью. Например, при получении полиарилэфиркетонов неравновесной поликонденсацией мы можем наблюдать некоторое кажущееся отклонение от действия правила неэквивалентности функциональных групп (см. рисунок 1 а,б,в,г, ряды 2,3).

Такое отклонение может выразиться в том, что на кривой зависимости изменения приведенной вязкости и среднемассовой молекулярной массы M_w полимера от соотношения исходных мономеров правая и левая ветви кривой имеют несимметричный характер, и это может быть связано с разного рода побочными реакциями (к примеру, с гидролизом) одного из исходных компонентов, а также влиянием диффузионных и кинетических факторов.

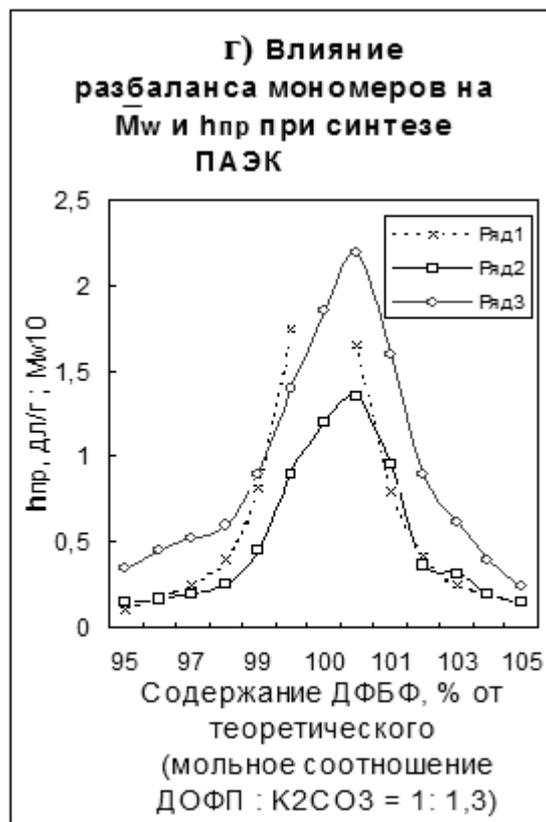
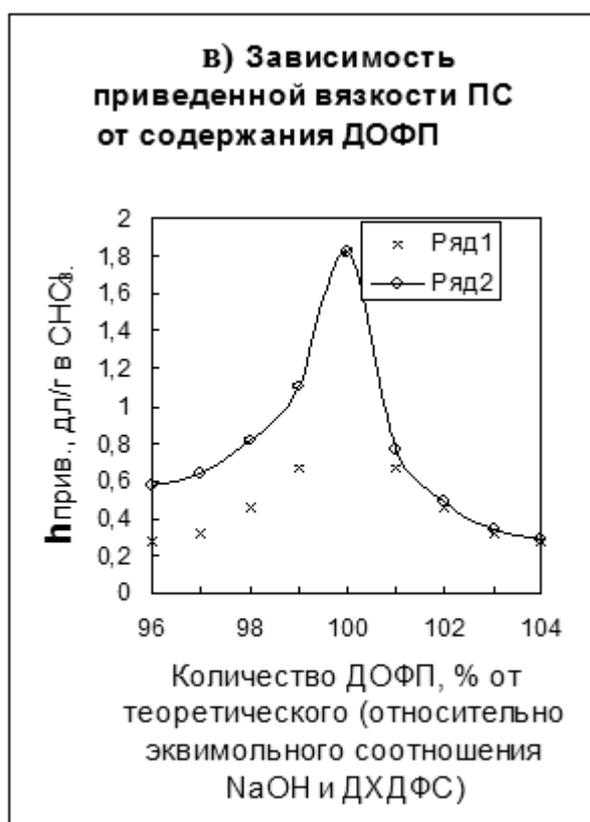
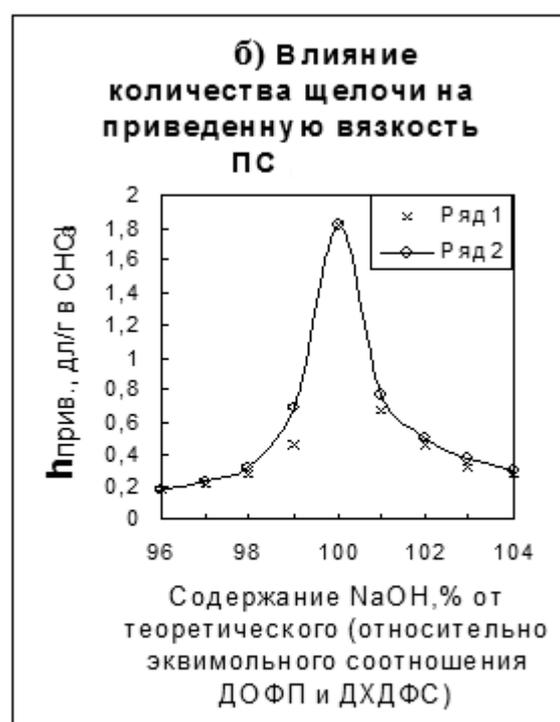


Рисунок 1 – а,б,в – зависимость приведенной вязкости ПС от различных факторов; г – влияние разбаланса мономеров на молекулярную массу и приведен-

ную вязкость ПАЭК (ряд 1 – расчетные точки, ряды 2,3 – экспериментальные данные

Наиболее подробно и развернуто указанные моменты мы будем рассматривать в заключительной части работы, так как при рассмотрении механизма этой реакции наблюдаемые отклонения от правила неэквивалентности могут дать полезную информацию.

Таким образом, подытоживая рассмотрение известных поликонденсационных методов получения простых линейных ароматических полиэфиров неравновесной нуклеофильной поликонденсацией в растворе при повышенных температурах, включающих химическое инициирование, отметим, что данные методы кроме достоинств имеют ряд недостатков, к которым относятся:

- пожароопасная и трудоемкая стадия химического инициирования (получение безводного раствора дифенолята);
- необходимость использования высокочистых исходных веществ и растворителей;
- сложно провести контроль за степенью завершенности процесса;
- дополнительная стадия по очистке конечного полимера от побочных продуктов, поскольку последние негативно влияют на качество получаемого полимера.

1.2. Модификация полибутилентерефталата и поливинилхлорида с целью улучшения их эксплуатационных свойств

Модифицирование полимеров – это направленное изменение физико-химических и (или) химических свойств полимеров. При введении в полимер и композиционные материалы модификатора какой-то из параметров улучшается.

Как мы уже отмечали, за прошедшие 40 лет производство полимеров значительно возросло, и если раньше их свойства определялись, в основном,

выбором подходящих мономеров, то в настоящее время очень быстро увеличивается количество новых полимеров на основе известных полимеров в виде смесей, композиций (модификаторы) и композиционных материалов.

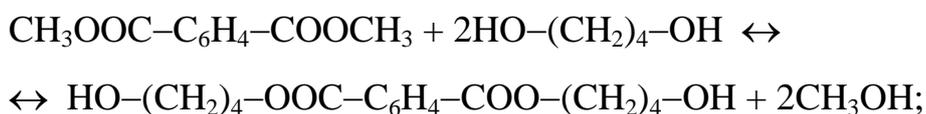
Чтобы в будущем композиции и смеси полимеров могли конкурировать с металлами и их сплавами, они должны обладать невысоким дымообразованием, огнестойкостью, стабильностью при длительных химических и механических нагрузках и легкой перерабатываемостью, а не только сочетать высокую прочность, жесткость, теплостойкость и износостойкость. Новой проблемой для будущих технологий будет являться переработка полимеров с длинными волокнами для изготовления специальных конструкционных деталей [70-72, 76, 84].

На подобие задачи ставятся и для термопластичных полимеров.

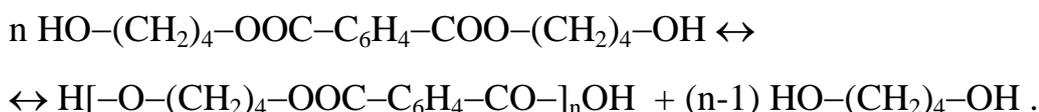
Полибутилентерефталат – это один из универсальных и наиболее перспективных термопластичных полимеров. Он широко применяется в промышленности в качестве конструкционного материала [84].

Уже около 80 лет известна химическая формула ПБТ $[-CO-C_6H_4-COO-(CH_2)_4-O-]_n$, а в последние годы из-за резкого увеличения объемов его производства он привлекает особое внимание современных исследователей [70-72]. ПБТ получают из диметилового эфира терефталевой кислоты и 1,4-бутандиола. Это высоко кристаллический термопластичный полимер.

ПБТ в промышленности получают через два этапа. На первом этапе происходит конденсация 1,4-бутандиола с терефталевой кислотой:



На втором этапе – процесс поликонденсации:



Получение ПБТ вышеуказанной реакцией, которая является неравновесной, возможно только при условии избытка 1,4-бутандиола.

ПБТ высокомолекулярный получают поликонденсацией в твердой фазе, потом его расплав гранулируют или таблетуют после быстрого охлаждения [84].

Как известно, большинство промышленных полимеров нуждаются в модификации и стабилизации. ПБТ в том числе не будет исключением. При синтезе ПБТ происходят процессы термической деструкции. При переработке ПБТ в изделия вместе с термической протекает и термоокислительная деструкция, приводящая к понижению молекулярной массы и ухудшению физико-механических характеристик получаемых изделий [70, 76].

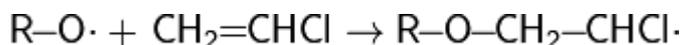
Введением в полимеры модификаторов, добавок и антиоксидантов повышают их устойчивость [71, 71]. Добавление в процессе синтеза ПБТ стабилизаторов приводит к ингибированию радикальноцепной термоокислительной деструкции при его переработке и дальнейшем использовании изделий из него на воздухе, поэтому поиск новых модификаторов продолжается и в настоящее время.

Поливинилхлорид. Термопластичный полимер поливинилхлорид – твердое вещество белого цвета, являющееся продуктом полимеризации винилхлорида, выпускается в виде сыпучего порошка, готового для дальнейшей переработки. На основе ПВХ получают поливинилхлоридное волокно, мягкие (пластикат) и жесткие (винипласт) пластмассы.

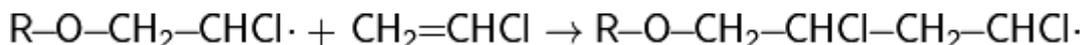
Пластикатами называются мягкие продукты на основе ПВХ, обладающие высокой эластичностью в широком диапазоне температур от -60 до +100°C, хорошими диэлектрическими характеристиками, водонепроницаемостью, маслостойкостью и стойкостью ко многим органическим растворителям. Недостатком пластикатов является их склонность к потере эластичности и ухудшению морозостойкости в процессе эксплуатации.

Поливинилхлорид получают радикальной полимеризацией исходного сырья - винилхлорида.

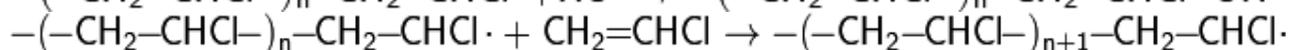
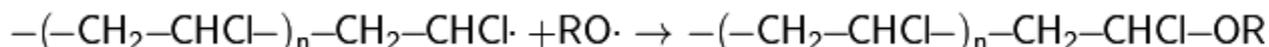
Первый этап: действие инициатора - образование свободных радикалов и зарождение цепи.



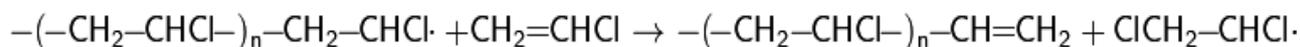
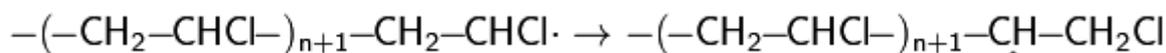
Второй этап: развитие полимеризации — образование полимерных цепочек.



...



В процессе образования полимера возможно разветвление цепи, а также образование ненасыщенных фрагментов:



...

Третий этап: завершение полимеризации.



Поливинилхлорид является одним из наиболее распространённых материалов среди пластиков. Мировое производство поливинилхлорида составляет порядка 17% от общего выпуска пластмасс и занимает третье место среди полимерных материалов. Изделия из ПВХ находят свое применение практически во всех отраслях хозяйства, в электротехнической, пищевой и легкой промышленности, судостроении и тяжёлом машиностроении, медицине и сельском хозяйстве, в производстве строительных и отделочных материалов, в оконном производстве [84].

Таким образом, предопределяющую роль в создании новых материалов полимерной природы с улучшенными физико-химическими свойствами играют постоянно меняющиеся и растущие требования к качеству пластмассовых изделий, которые сохраняют эти свойства в процессе переработки и эксплуатации.

ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

II.1. Синтез и очистка исходных веществ

Все растворители очищали соответствующими способами и затем подвергали фракционной перегонке в токе сухого азота. Высококипящие жидкости перегонялись при пониженном давлении. По методу Фишера после осушки определяли содержание воды [86]. В таблице 1 приведены литературные данные по показателям преломления и температурам кипения, по которым контролировали чистоту растворителей:

Таблица 1 – Константы жидких реагентов и растворителей

Растворитель	Сокр. обозн.	Показатель преломл., n_D^{20}	Ткип., °С (760мм рт. ст.)	Лит.
Ацетон	А	1,359	55-56	86
Бензол	Бл	1,5007	79-80	88
Диметилсульфоксид	ДМСО	1,4783	189	86
Дифенилоксид	ДФО	1,4783	189	88
1,4-Диоксан	ДО	1,4232	101-102	88
1,2-Дихлорэтан	ДХЭ	1,4444	83-84	86
Изопропиловый спирт	ИС	1,3776	51-82	88
Метиленхлорид	МХ	1,4246	39-40	86
Толуол	Тл	1,4969	109-110	86
Углерод четыреххлористый	УЧХ	1,4603	76-77	86
Хлорбензол	ХБЛ	1,5248	131-132	86
Хлористый ацетил	ХА	1,3898	50-51	88
Хлороформ	ХЛ	1,4455	60-61	86
Этанол	Эл	1,3616	77-78	88

Ниже представлены методики очистки основных веществ.

$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (ацетон).

Ацетон марки "чда" выдерживали над пятиокисью фосфора в течение суток, потом несколько раз перегоняли над ним же, отбирали фракцию, которая кипит при температуре 55-56 °С. После этой обработки содержание воды в ацетоне не превышало 0,01 % [91].

C_6H_6 (бензол) марки «хч».

Бензол марки "хч", очищался по методике [92] от содержащегося тиофена, затем выдерживали над Na – металлическим, перегоняли в токе сухого азота, отбирая фракцию, которая кипит при $t = 79 - 80$ °С.

$(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$ (ДМФА – диметилформаид).

К 85г ДМФА прибавили 10г бензола и 4 мл воды и смесь перегоняли. Вначале отгонялся бензол с водой и другими примесями, а затем чистый продукт.

$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ (диметилсульфоксид (ДМСО)).

Для синтеза в качестве растворителя использовался диметилсульфоксид марки "хч" или "ч" (H_2O и $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ являются основными примесями). Для очистки $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ марки "ч" медленно замораживался до 80 %-ного его объема. После удаления основного количества H_2O кристаллическая фракция расплавлялась (Тпл., 18,5 °С) и выдерживалась ≈ 8 часов над NaOH. Далее ДМСО без контакта с воздухом декантировали и только затем осуществляли вакуумную фракционную перегонку $T_{\text{кип.}}, 189$ °С (760мм рт. ст.).

Особо отметим, что в ходе синтеза фенолятов или оксиматов щелочных металлов соответствующих мономеров на стадии активации, предшествующей образованию полимера в ДМСО, образуется H_2O , которую удаляли добавлением толуола марки "хч" (5 : 1 об.) с последующей азеотропной отгонкой смеси толуол – вода.

$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (1,4-Диоксан).

1,4-Диоксан марки "чда", который применяется при акцепторно-

каталитической полиэтерификации, кипятили с 1N соляной кислотой (10:1 об) в течение 12 ч в токе азота, потом оставили над КОН на 12 ч. Диоксан отделяли от воды, кипятили над Na в течение 6 часов и потом перегоняли над свежей порцией Na в токе сухого аргона, отбирали фракцию, которая кипит при $t = 101-102$ °С.

$C_2H_4Cl_2$ (1,2-дихлорэтан).

1,2-дихлорэтан марки "хч" несколько раз промыли 8%-ным водным раствором гидроксида натрия, после чего многократно промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, потом сушили над пятиокисью фосфора в течение 12 ч. Затем дихлорэтан 3 ч кипятили с чистой порцией пятиокиси фосфора и дважды перегоняли над ним же. Отбиралась фракция с $t_{кип} = 83$ °С.

$C_{12}H_{10}O$ (дифениловый эфир (ДФЭ)).

Перекристаллизацию дифенилового эфира ($C_{12}H_{10}O$) марки "ч", осуществляли из C_2H_5OH . К охлажденному до температуры кристаллизации $C_{12}H_{10}O$ после декантации жидкой фазы добавлялся бензол. Далее азеотропная смесь ($C_6H_6 : C_2H_5OH : H_2O$), кипящая при температуре $64,5$ °С, отгонялась. Бинарная смесь ($C_6H_6 : C_2H_5OH$) перегонялась, при $t_{кип}$ на 10 °С ниже, чем $t_{кип}$ этанола ($t_{кип} = 68$ °С). Очищенный и осушенный дифениловый эфир имел $t_{пл.} = 26,84-27$ °С, что соответствует справочным данным [88].

C_3H_7OH (изопропиловый спирт (ИС)).

Для осушки пропопанол-2 марки "хч", перегонялся над хлористым кальцием в токе сухого азота (без доступа воздуха), при этом отбиралась фракция с $t_{кип} = 81-82$ °С.

CH_2Cl_2 (метиленхлорид).

Промытый дистиллированной водой CH_2Cl_2 марки "хч", встряхивали с H_2SO_4 (конц.), после этого с водным раствором Na_2CO_3 , промыли водой до нейтральной реакции, далее высушивали над прокаленным $CaCl_2$, потом несколько раз перегоняли над пятиокисью фосфора, отби-

рали фракцию с $t_{\text{кип}} = 39\text{--}40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$ (толуол).

Толуол марки "хч" очищался согласно методике [85]. Далее выдерживался над Na и перегонялся в токе сухого азота, отбирая фракцию с $t_{\text{кип}} = 109\text{--}110\text{ }^{\circ}\text{C}$.

CCl_4 (четырёххлористый углерод).

CCl_4 марки "ч" кипятили над пятиокисью фосфора с обратным холодильником, потом перегоняли в токе сухого азота, отбирали фракцию с $t_{\text{кип}} = 109\text{--}110\text{ }^{\circ}\text{C}$.

$\text{CH}_3\text{-COCl}$ (хлористый ацетил).

Очистку $\text{CH}_3\text{-COCl}$ марки "хч", осуществляли согласно методике [91]. После этого перегоняли, отбирая фракцию с $t_{\text{кип}} = 50\text{--}51\text{ }^{\circ}\text{C}$.

CHCl_3 (хлороформ).

От примесей CHCl_3 марки "хч" очищали встряхиванием с концентрированной H_2SO_4 , после этого промывали водой и высушивали над CaCl_2 , далее перегоняли в токе сухого азота над P_2O_5 , при этом отбирали фракцию с $t_{\text{кип}} = 59\text{--}60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ (этанол).

В продажном 96% этаноле растворили Na (10 г/л), добавили диэтиловый эфир фталевой кислоты (28г/л). При перемешивании смесь кипятили 2 часа с обратным холодильником, далее перегоняли и отбирали фракцию с $t_{\text{кип}} = 76\text{--}77\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Приготовление безкарбонатных водных растворов едкого натрия и калия.

Концентрированные водные растворы едкого натрия и калия, не содержащих карбонатов, готовили по методике [87].

Раствор едкого натрия, не содержащий Na_2CO_3 , был приготовления следующим образом. К 200 мл деминерализованного бидистиллята H_2O , не содержащего CO_2 , помещенным в фарфоровый стакан, при

медленном перемешивании, добавляли 200 г гранулированного NaOH марки "хч". Сильно разогретый раствор после охлаждения в течение двух недель выдерживали в нейтральной атмосфере азота, примесь карбоната натрия при этом выпадала в осадок и оседала на дно. Далее, чтобы не взмутить на дне осадок, раствор NaOH осторожно сливали сифоном в колбу, внутренняя поверхность которой была защищена парафинированием.

Бескарбонатный концентрированный раствора KOH готовился в нейтральной атмосфере азота, для чего перед его приготовлением примеси карбоната с гранул едкого кали быстро смывали бидистиллятом, не содержащим CO₂.

Потенциометрическим титрованием 0,1 н стандартным раствором соляной кислоты, который приготовлен из фиксанала, определяли мольную концентрацию растворов NaOH и KOH по методике [87]. Бескарбонатные растворы хранились в нейтральной атмосфере аргона в автоматической бюретке.

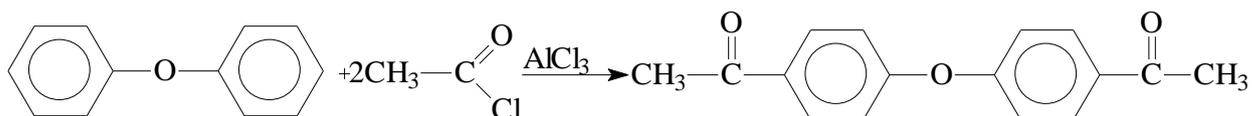
Осушка и очистка азота от примесей

Нейтральная атмосфера в реакционной установке создавалась путем использования очистительной системы, состоящей из кварцевой длинной трубки, которая заполнена медной стружкой, нагретой до красного каления, и трех колонок заполненных гранулированными гидроокисью калия, хлористым кальцием и молекулярными ситами, через которые пропусклся газообразный азот (аргон), очищенный от примесей.

II.2. Синтез мономеров

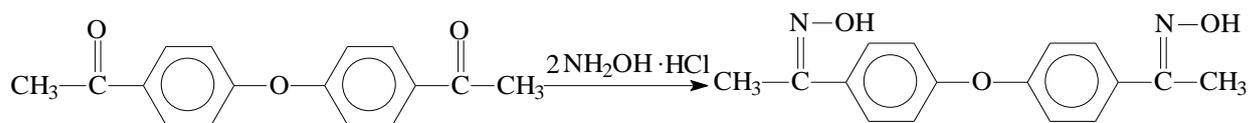
II.2.1. Дикетоксим 4,4'-диацетилдифенилового эфира (ДКО ДАцДФЭ)

а) Синтез диацетилдифенилового эфира



В четырехгорлую круглодонную колбу объемом 1 л, снабженную электромешалкой, термометром, капельной воронкой, насадкой для отвода хлористого водорода загружали 142,5г (0,87моль) безводного AlCl_3 и, интенсивно перемешивая, прилили из капельной воронки 450 мл 1,2-дихлорэтана, осушенного над пятиокисью фосфора. Получили суспензию, которую охладили в бане со льдом до 0°C в реакционной смеси и добавили по каплям смесь 61,5 г (0,78 моля) $\text{CH}_3\text{—COCl}$ (хлористого ацетила) и 51г (0,3 моля) дифенилового эфира в течение 3 часов, стараясь, чтобы температура в реакционной среде не превышала 5°C . Содержимое колбы осторожно, при перемешивании вылили в смесь 3 л ледяной дистиллированной воды и 150 мл концентрированной соляной кислоты и оставили на ночь. Выпали светло-желтые кристаллы, которые отфильтровали. Фильтрат перенесли в делительную воронку и отделили нижний органический слой. Отогнали около 375 мл 1,2-дихлорэтана из колбы Вюрца, а остаток в горячем виде вылили в стакан емкостью 500 мл. Через минут 30 остаток дикетона закристаллизовался. К нему добавили ранее выделенные кристаллы и перекристаллизовали полученный 4,4'-диацетилдифениловый эфир из минимального количества этилового спирта. Получили чешуйчатые кристаллы светло-коричневого цвета. После перекристаллизации температура плавления была $100,5^\circ\text{C}$, что соответствовало литературным данным. Выход составил 68,55 г (90 % от теоретического).

б) Синтез дикетоксима из полученного диацетилдифенилового эфира.



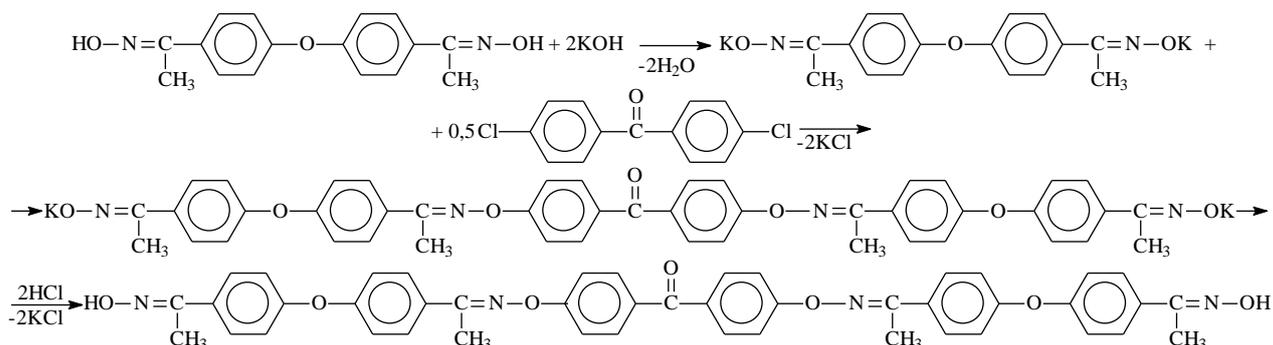
В четырехгорлую коническую колбу, снабженную термометром, механической мешалкой и обратным холодильником, загружали 30г (0,43 моль) солянокислого гидроксилamina $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ и 0,12 молей (30,48г) 4,4'-диацетилдифенилового эфира, приливали 100 мл этанола. К получившемуся раствору добавляли 56 г KOH в 20 мл воды. Осторожно кипятили смесь в водяной бане в течение 1 часа. Следили, чтобы в ходе процесса в колбе сохранялась гомогенность реакционной смеси. Далее содержимое колбы выливали в смесь 1 л холодной дистиллированной воды и 150 мл концентрированной соляной кислоты. Выпал белый осадок, который сразу отфильтровали, промыли бескарбонатной дистиллированной водой до нейтральной реакции, затем сушили в атмосфере азота при 223 К. Выход дикетоксима составил 85-90 %. Перекристаллизацию дикетоксима проводили из пропанола-2.

Температура плавления чистого дикетоксима 108 °С.

Найдено, %: С=67,98; Н=5,42; N=9,69.

Вычислено для $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2$, %: С=67,61; Н=5,63; N=9,86.

II.2.2. Дикетоксим НДКО-I



Синтез проводили в четырехгорлой колбе, предварительно продутой осушенным и очищенным от кислорода азотом, снабженной мешалкой, термометром, трубкой для подачи азота и насадкой Дина-Старка для азеотропной отгонки воды. В ходе синтеза температура поддерживалась с точностью 0,2 °С. В колбу при интенсивном перемешивании помещали 9,23 г (0,0325 моль) дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилового эфира в 25 мл диметилсульфоксида (хч) (это соответствовало С=1,3 моль/л по дикетоксиму), добавляли 3,822 г (0,06825 моль) порошкообразного бескарбонатного КОН (хч).

Для азеотропной отгонки образующейся в ходе реакции воды в колбу приливали осушенный толуол, объем которого был взят из расчета его постоянного возврата из ловушки Дина-Старка в реакционную колбу, что приводит к его экономии. После азеотропной отгонки воды и остатков толуола при температуре 120 °С в колбу загружали 4,079 г (0,01625 моля) 4,4¹-дихлорбензофенона, поднимали температуру до 160 °С, и реакционную смесь выдерживали при этой температуре 2 часа.

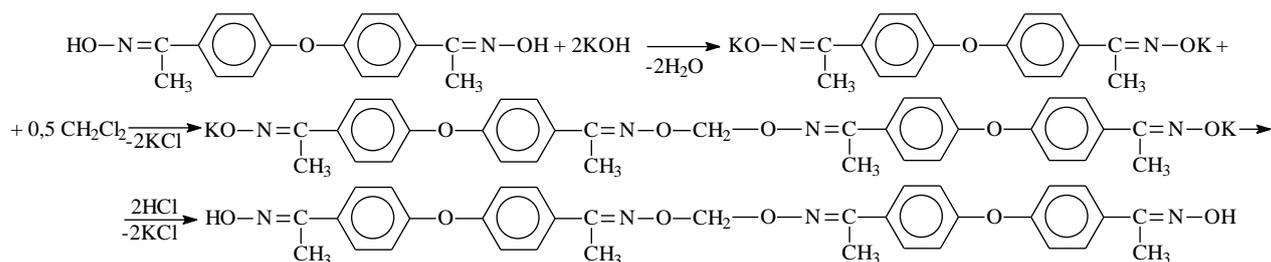
Образовавшийся мономер высаждали в подкисленную соляной кислотой дистиллированную воду. Выход – 92 %.

Элементный анализ НДКО-I дал следующие результаты:

Найдено, %: С= 72,05; Н=5,41; N= 7,26

Вычислено для C₄₅H₃₈O₇N₄, %: С= 72,39; Н=5,09; N= 7,51

II.2.3. Дикетоксим НДКО-II



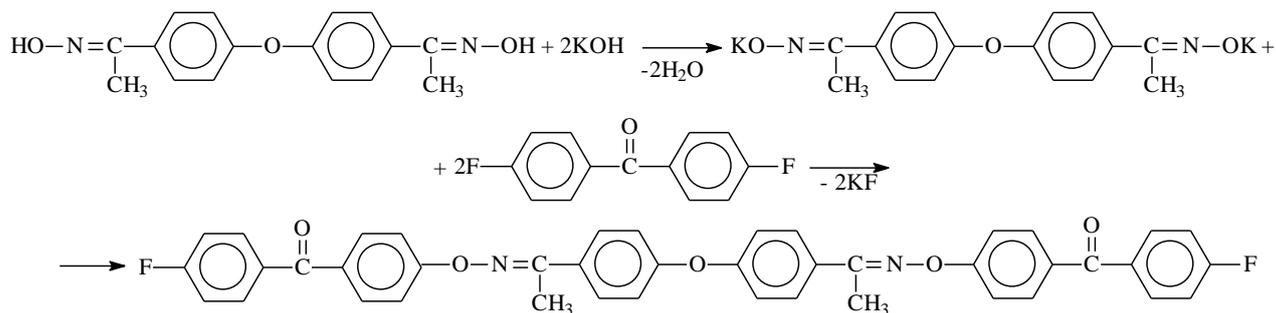
Установка для синтеза такая же, как и при получении НДКО-I. В колбе при интенсивном перемешивании растворяли 8,532 г (0,03 моль) дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилового эфира в 7,5 мл диметилсульфоксида (хч) (это соответствовало С=1 моль/л по дикетоксиму), добавляли смесь 3,366 г (0,06 моль) порошкообразного бескарбонатного КОН (хч) и 0,621 г (0,0045 моль) предварительно прокаленного и измельченного K_2CO_3 (хч).

Для азеотропной отгонки образующейся в ходе реакции воды в колбу приливали осушенный толуол, взятый из расчета его постоянного возврата из ловушки Дина-Старка в реакционную колбу. После азеотропной отгонки воды и остатков толуола реакционную смесь охладили до 80 °С, добавляли 0,966 г (0,003 моль) тетрабутиламмонийбромида, по каплям приливали 0,96 мл (0,015 моль) хлористого метилена и продолжали реакцию 3 часа при температуре 80 °С. Образовавшийся новый дикетоксим высадили в подкисленную дистиллированную воду, промыли дистиллированной водой, сушили при постепенном повышении температуры до 80 °С. Выход – 95 %.

Найдено, %: С= 68,28; Н=5,52; N= 9,66

Вычислено для $\text{C}_{33}\text{H}_{32}\text{O}_6\text{N}_4$, %: С= 67,96; Н=5,33; N= 9,25

II.2.4. Новый дифторсодержащий мономер НДФСМ



В колбу, снабженную мешалкой, термометром, трубкой для подачи азота и насадкой Дина-Старка для азеотропной отгонки воды, предварительно продукт осушенным и очищенным от кислорода азотом при интенсивном перемешивании помещали 4,615 г (0,01625 моль) дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилового эфира в 25 мл диметилсульфоксида (хч) (это соответствовало $C=0,625$ моль/л по дикетоксиму), добавляли 1,911 г (0,03413 моль) порошкообразного бескарбонатного КОН (хч).

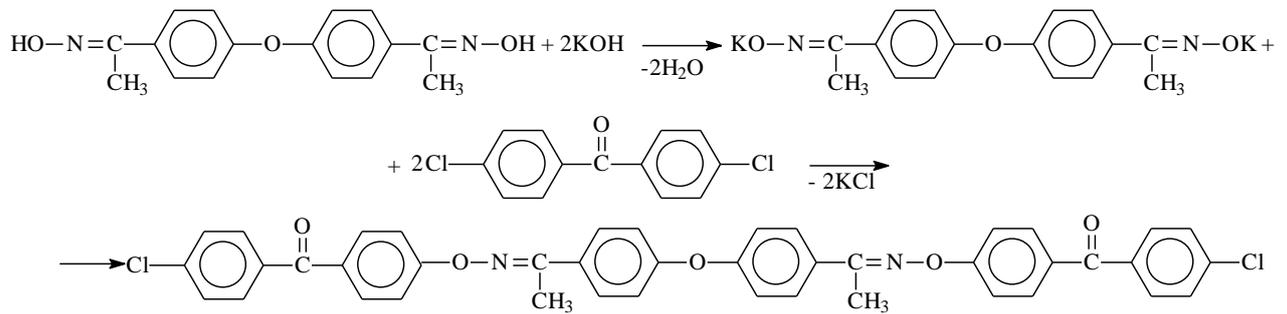
Для азеотропной отгонки образующейся в ходе реакции воды в колбу приливали осушенный толуол. После азеотропной отгонки воды и остатков толуола при температуре 120 °С в колбу загружали 7,0915 г (0,0325 моля) 4,4'-дифторбензофенона, поднимали температуру до 160 °С, и реакционную смесь выдерживали при этой температуре 2 часа. Образовавшийся мономер высаждали в дистиллированную воду. Выход – 95 %.

Элементный анализ мономера дал следующие результаты:

Найдено, %: C= 74,27; H=4,19; N= 4,25

Вычислено для $C_{42}H_{30}O_5N_2F_2$, %: C= 74,12; H=4,41; N= 4,12

II.2.5. Новый дихлорсодержащий мономер НДХСМ

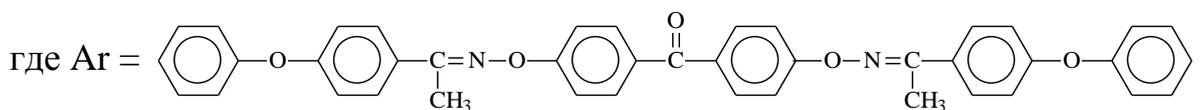
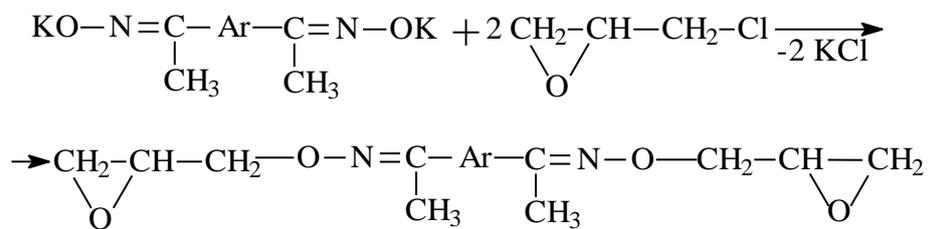


Синтез проводили аналогично синтезу II.2.4. НДФСМ (M-4), только вместо 4,4'-дифторбензофенона добавляли 8,158 г (0,0325 моль) 4,4'-дихлорбензофенона. Выход НДХСМ (M-5) 94 %.

Найдено, %: C= 70,69; H=4,21; N= 3,93

Вычислено для C₄₂H₃₀O₅N₂Cl₂, %: C= 70,28; H=4,45; N= 3,78

II.2.6. Диглицидиловый эфир на основе НДКО-I и ЭХГ (эпихлоргидрина)



В колбу, снабженную мешалкой, термометром, трубкой для подачи азота и насадкой Дина-Старка для азеотропной отгонки воды, при интенсивном перемешивании помещали 12,1225 г (0,01625 моль) мономера М-2 в 25 мл диметилсульфоксида (хч) (это соответствовало С=0,625 моль/л по М-2), добавляли 1,911 г (0,03413 моль) порошкообразного бескарбонатного КОН (хч).

Для азеотропной отгонки образующейся в ходе реакции воды в колбу приливали осушенный толуол, объем которого был взят из расчета его постоянного возврата из ловушки Дина-Старка в реакционную колбу. После азеотропной отгонки воды и остатков толуола реакционную смесь охлаждали до 80 °С, прикапывали 0,0325 моль эпихлоргидрина и реакционную смесь выдерживали при этой температуре 2 часа.

Образовавшийся ДГЭ высаждали в дистиллированную воду. Выпал белый осадок, который сразу отфильтровали. Осадок промыли дистиллированной водой до нейтральной реакции, затем сушили при 60 °С. Выход составил 95 %.

Элементный анализ ДГЭ дал следующие результаты:

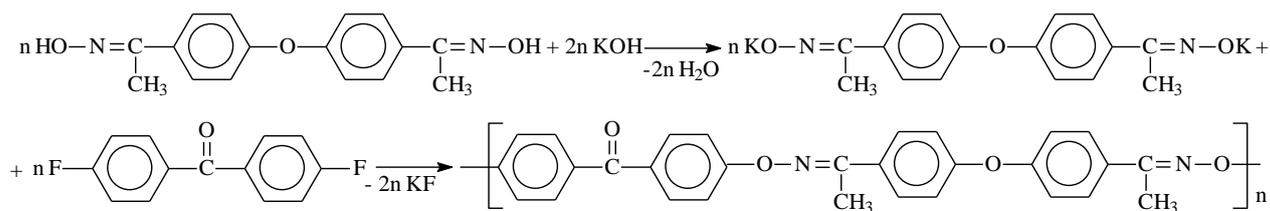
Найдено, %: С= 74,48; Н=5,23; N= 6,39

Вычислено для C₅₁H₄₆O₉N₄, %: С= 71,33; Н=5,36; N= 6,53

II.3. Синтез (со)полимеров

II.3.1. Синтез полифениленэфиркетоноксимата-I (ПФЭКО-I)

(первый способ)



Синтез проводили в четырехгорлой колбе, предварительно продутой осушенным и очищенным от кислорода азотом, снабженной мешалкой, термометром, трубкой для подачи азота и насадкой Дина-Старка для азеотропной отгонки воды. В ходе синтеза температура поддерживалась с точностью ± 0,2 °С. В колбе при интенсивном перемешивании растворяли 1,422 г (0,005 моль) дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилового эфира в 10 мл диметилсульфоксида (хч) (это соответствовало С = 0,5 моль/л по дикетоксиму), добавляли смесь 0,561 г (0,01 моль)

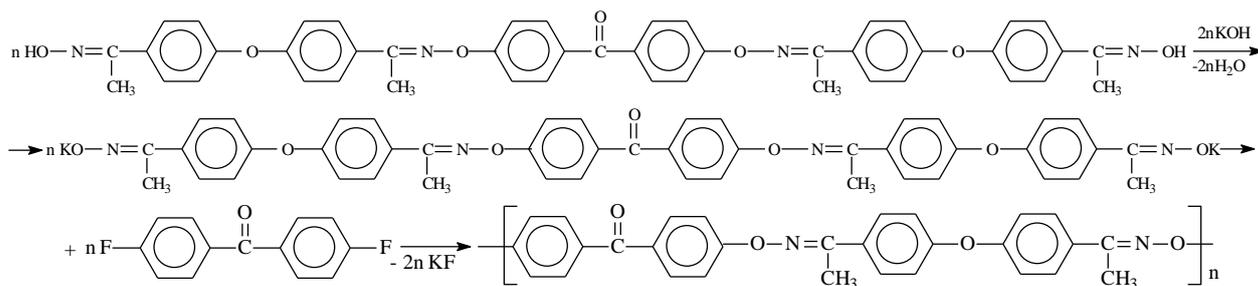
порошкообразного бескарбонатного КОН (хч) и 0,1035 г (0,00075 моль) предварительно прокаленного и измельченного K_2CO_3 (хч). Для азеотропной отгонки образующейся в ходе реакции воды в колбу приливали осушенный толуол, взятый из расчета его постоянного возврата из ловушки Дина-Старка в реакционную колбу, что приводит к его экономии. После азеотропной отгонки воды и остатков толуола при температуре 150 °С в колбу загружали 1,091 г (0,005 моль) 4,4'-дифторбензофенона, повышали температуру до 165 °С. Реакцию продолжали при данной температуре в течение еще 6 часов. Образующийся полимер осаждали в подкисленную дистиллированную воду, промывали дистиллированной водой, сушили при постепенном повышении температуры до 100 °С. Затем полимер высушивался под вакуумом. Получали 2,22 г ПФЭКО-I (выход – 98 %) с $\eta_{пр} = 0,52$ дл/г.

Элементный анализ полимера дал следующие результаты:

Найдено, %: C= 75,54; H=4,23; N= 6,35

Вычислено для $C_{29}H_{22}O_4N_2$, %: C= 75,33; H=4,76; N= 6,06

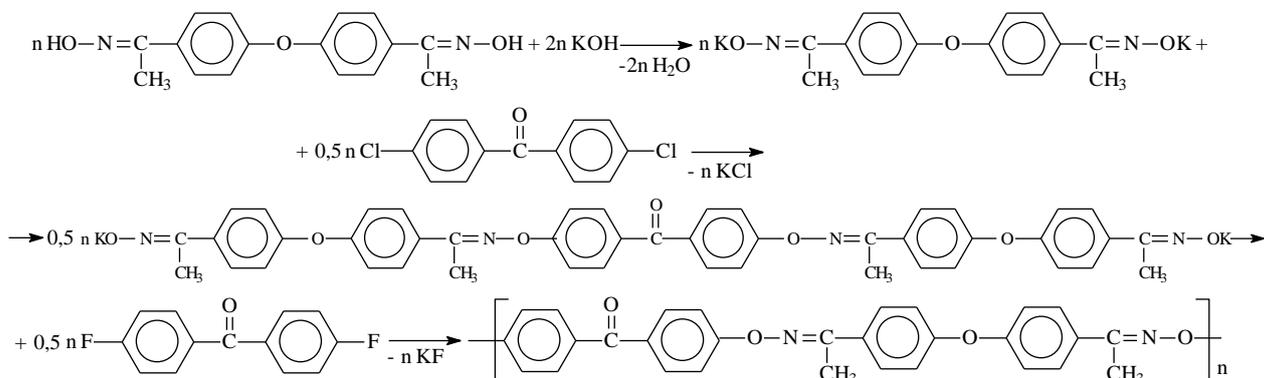
II.3.2. Синтез ПФЭКО-I (второй способ)



Синтез проводили аналогично синтезу II.3.1., только вместо дикетокси-ма 4,4'-диацетилдифенилового эфира брали 3,73 г (0,005 моль) НДКО-I. Выход полимера 97 % с $\eta_{пр} = 0,51$ дл/г.

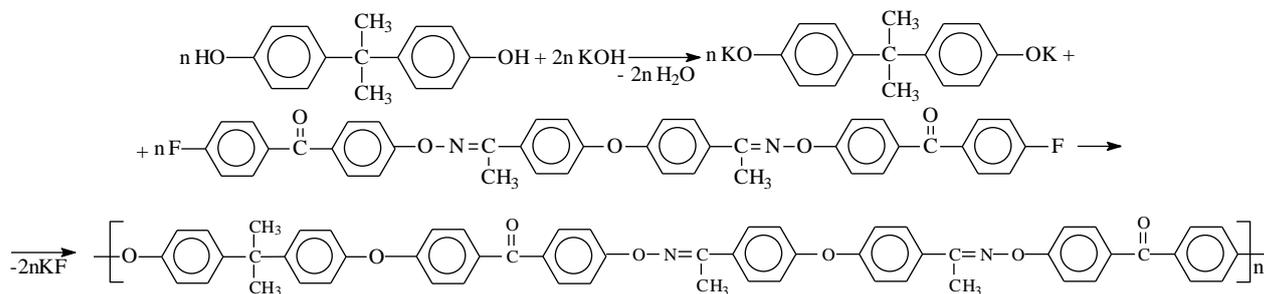
II.3.3. Синтез ПФЭКО-I «в одной кастрюле»

(третий способ)



В колбе, предварительно продутой осушенным и очищенным от кислорода азотом, снабженной мешалкой, термометром, трубкой для подачи азота и насадкой Дина-Старка для азеотропной отгонки воды при интенсивном перемешивании растворяли 1,422 г (0,005 моль) дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилового эфира в 10 мл диметилсульфоксида (хч), добавляли смесь 0,561 г (0,01 моль) порошкообразного бескарбонатного КОН (хч) и 0,1035 г (0,00075 моль) предварительно прокаленного и измельченного K_2CO_3 (хч). Для азеотропной отгонки образующейся в ходе реакции воды в колбу приливали осушенный толуол. После азеотропной отгонки воды и остатков толуола при температуре 120 °С в колбу загружали 0,6275 г (0,0025 моля) 4,4'-дихлорбензофенона, повышали температуру до 165 °С, продолжали синтез 2 часа, а затем добавляли 0,5455 г (0,0025 моль) 4,4'-дифторбензофенона. Реакцию проводили при этой температуре в течение еще 4 часов. Образующийся полимер осаждали в подкисленную дистиллированную воду, промывали дистиллированной водой, сушили при постепенном повышении температуры до 100 °С. Затем полимер высушивался под вакуумом. Выход ПФЭКО-I 98 % с $\eta_{\text{пр}} = 0,49$ дл/г.

П.3.4. Синтез ПФЭКО-II



В четырехгорлой колбе, предварительно продутой осушенным и очищенным от кислорода азотом, снабженной мешалкой, термометром, трубкой для подачи азота и насадкой Дина-Старка для азеотропной отгонки воды при интенсивном перемешивании растворяли 1,141 г (0,005 моль) диана в 10 мл диметилсульфоксида (хч) (это соответствовало $C = 0,5$ моль/л по диану), добавляли 0,561 г (0,01 моль) порошкообразного бескарбонатного КОН (хч). Для азеотропной отгонки образующейся в ходе реакции воды в колбу приливали осушенный толуол, взятый из расчета его постоянного возврата из ловушки Дина-Старка в реакционную колбу, что приводит к его экономии. После азеотропной отгонки воды и остатков толуола при температуре 150 °С в колбу загружали 3,403 г (0,005 моль) НДФСМ (М-4), повышали температуру до 165 °С. Реакцию продолжали при данной температуре еще в течение 6 часов. Образующийся полимер осаждали в подкисленную дистиллированную воду, промывали дистиллированной водой, сушили при постепенном повышении температуры до 100 °С. Затем полимер высушивался под вакуумом. Выход полимера составил 98 % с $\eta_{\text{пр}} = 0,54$ дл/г.

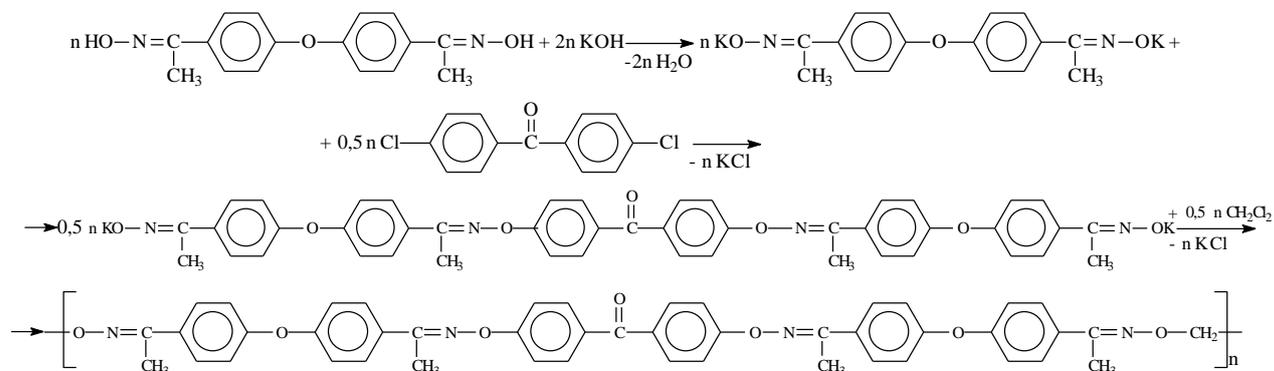
Элементный анализ полимера дал следующие результаты:

Найдено, %: C= 78,65; H=5,16; N= 3,34

Вычислено для $\text{C}_{47}\text{H}_{44}\text{O}_7\text{N}_2$, %: C= 78,80; H=5,07; N= 3,23

II.3.5. Синтез полифениленэфиркетонформальоксимата (ПФЭКФО)

«в одной кастрюле» (первый способ)



Синтез проводили в четырехгорлой колбе, предварительно продутой осушенным и очищенным от кислорода азотом, снабженной мешалкой, термометром, трубкой для подачи азота и насадкой Дина-Старка для азеотропной отгонки воды. В колбе при интенсивном перемешивании растворяли 2,844 г (0,01 моль) дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилового эфира в 10 мл диметилсульфоксида (хч) (это соответствовало $C = 1$ моль/л по дикетоксиму), добавляли смесь 1,122 г (0,02 моль) порошкообразного бескарбонатного КОН (хч) и 0,207 г (0,0015 моль) предварительно прокаленного и измельченного K_2CO_3 (хч).

Для азеотропной отгонки образующейся в ходе реакции воды в колбу приливали осушенный толуол, взятый из расчета его постоянного возврата из ловушки Дина-Старка в реакционную колбу. После азеотропной отгонки воды и остатков толуола при температуре 150 °С в колбу загружали 1,255 г (0,005 моль) 4,4'-дихлорбензофенона, повышали температуру до 165 °С. Реакцию проводили в течение 1 часа.

На третьем этапе процесса реакционную смесь охладили до 80 °С, добавляли 0,322 г (0,001 моль) тетрабутиламмонийбромида, по каплям приливали 3,2 мл (0,05 моль) хлористого метилена и продолжали реакцию 10 часов при температуре 80 °С. Образовавшийся полимер высадили в подкисленную

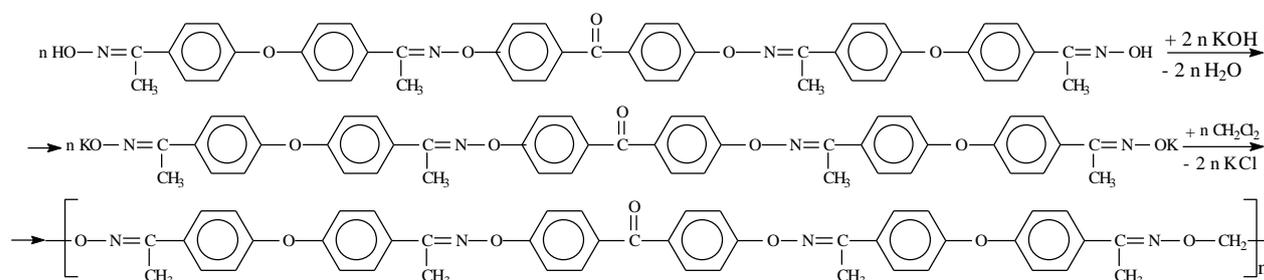
дистиллированную воду, промыли дистиллированной водой, сушили при постепенном повышении температуры до 90 °С. Затем полимер высушивался под вакуумом. Получили 3,6г (теоретически – 3,79 г) ПФЭКФО (выход – 96 %) с $\eta_{пр} = 0,55$ дл/г.

Элементный анализ полимера дал следующие результаты:

Найдено, %: C= 73,05; H=5,75; N= 8,24

Вычислено для $C_{46}H_{38}N_4O_7$, %: C= 72,62; H=5,48; N= 8,07

II.3.6. Синтез полифениленэфиркетонформальоксимата (ПФЭКФО) (второй способ)



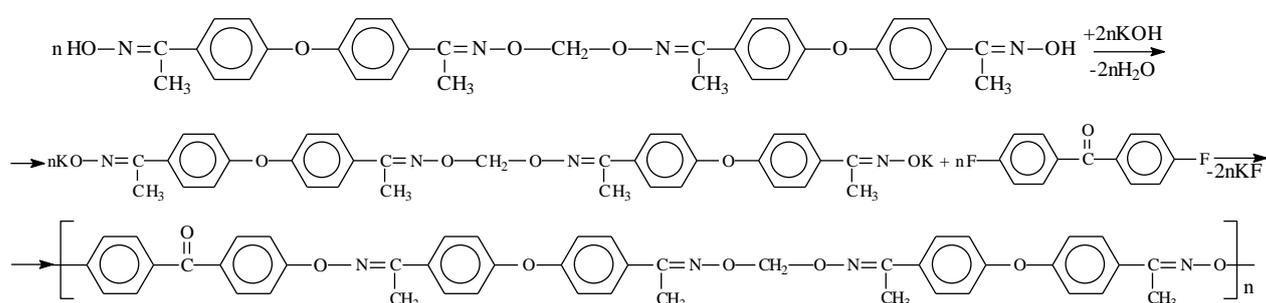
В четырехгорлой колбе, предварительно продутой осушенным и очищенным от кислорода азотом, снабженной мешалкой, термометром, трубкой для подачи азота и насадкой Дина-Старка для азеотропной отгонки воды, при интенсивном перемешивании растворяли 7,468 г (0,01 моль) НДКО-I (М-2) в 10 мл диметилсульфоксида (хч) (это соответствовало $C = 1$ моль/л по М-2), добавляли смесь 1,122 г (0,02 моль) порошкообразного бескарбонатного КОН (хч) и 0,207 г (0,0015 моль) предварительно прокаленного и измельченного K_2CO_3 (хч).

Для азеотропной отгонки образующейся в ходе реакции воды в колбу приливали осушенный толуол, взятый из расчета его постоянного возврата из ловушки Дина-Старка в реакционную колбу. Азеотропную отгонку воды и остатков толуола осуществляли при температуре 130 °С.

На втором этапе процесса реакционную смесь охладили до 80 °С, добавляли 0,322 г (0,001 моль) тетрабутиламмонийбромида, по каплям приливали

6,4 мл (0,1 моль) хлористого метилена и продолжали реакцию 10 часов при температуре 80 °С. Образовавшийся полимер высадили в подкисленную дистиллированную воду, промыли дистиллированной водой, сушили при постепенном повышении температуры до 90 °С. Затем полимер высушивался под вакуумом. Выход полимера составил 95 %.

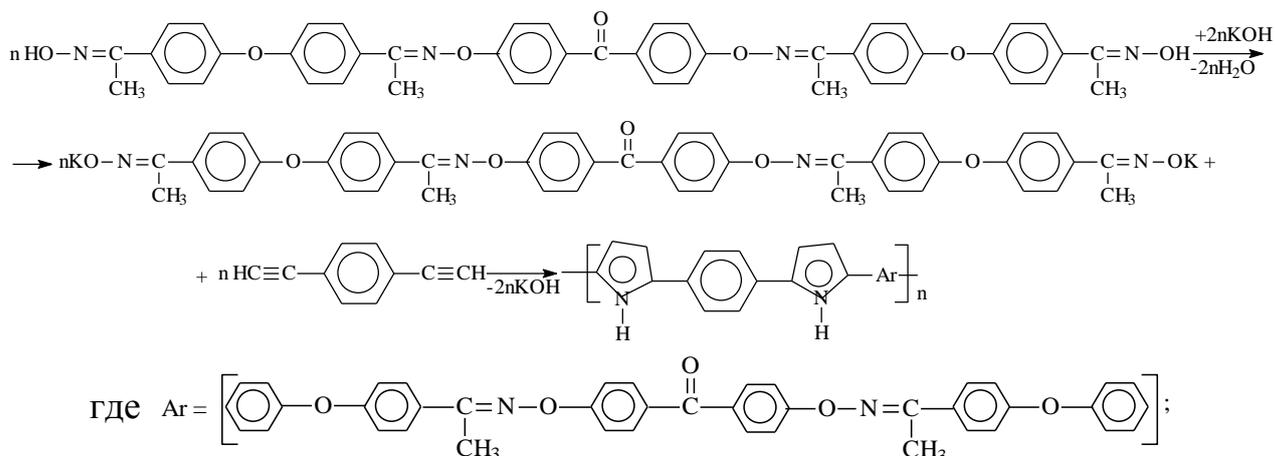
II.3.7. Синтез полифениленэфиркетонформальоксимата (ПФЭКФО) (третий способ)



Синтез проводили аналогично синтезу II.3.1., только вместо дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилового эфира брали 2,903 г (0,005 моль) НДКО-II (М-3).

Полимер осаждали в подкисленную дистиллированную воду, промывали дистиллированной водой, сушили при постепенном повышении температуры до 100°С. Затем полимер высушивался под вакуумом. Выход ПФЭКФО 95 % с $\eta_{\text{пр}} = 0,53$ дл/г.

П.3.8. Синтез полифениленэфиркетонпирролоксимата (ПФЭКПО)



В колбе, предварительно продутой осушенным и очищенным от кислорода азотом, снабженной мешалкой, термометром, трубкой для подачи азота и насадкой Дина-Старка для азеотропной отгонки воды при интенсивном перемешивании растворяли (0,005 моль) НДКО-I в 12,5 мл диметилсульфоксида (хч) (это соответствовало $C = 0,8$ моль/л по НДКО-I), добавляли 1,122 г (0,02 моль) порошкообразного бескарбонатного КОН (хч).

Для азеотропной отгонки образующейся в ходе реакции воды в колбу приливали осушенный толуол, взятый из расчета его постоянного возврата из ловушки Дина-Старка в реакционную колбу. После азеотропной отгонки воды и остатков толуола снижали температуру до 120 °С, добавляли 0,63 г (0,005 моль) диэтинилбензола. Синтез проводили при перемешивании в течение 3 часов при температуре 120 °С. Затем в реакционную смесь добавляли 0,322 г (0,001 моль) ТБАБ (соотношение М-2: ТТБАБ = 0,5 : 0,1 (моль) и 7,5 мл (8,5 г, 0,1 моль) метиленхлорида. После выдержки в течение 30 мин и отгонки избытка метиленхлорида гомогенную смесь высадили в 250 мл дистиллированной воды. Выпал осадок, который отфильтровывали и многократно промывали водой. Высушивали на воздухе при температуре 50 °С, затем при той же температуре под вакуумом. Выход полимера составил 98 %. Приведенная вязкость полимера составила $\eta_{\text{пр}} = 0,51$ дл/г.

Элементный анализ полимера дал следующие результаты:

Найдено, %: C= 78,14; H=4,91; N= 6,35

Вычислено для $C_{55}H_{44}O_5N_4$, %: C= 78,57; H=5,24; N= 6,67

II.4. Методики инструментальных исследований синтезированных мономеров, полимеров и композиций.

1. Элементный состав синтезированных мономеров и полимеров определялся методом элементного анализа, который проводился в ИНЭОС РАН.

2. Пленки полимеров.

Пленки полимеров получали методом полива из 5 %-ного раствора полимера в различных растворителях на гладкую целлофановую подложку. Далее медленно испаряли растворитель при комнатной температуре. Пленки полимеров высушивались под вакуумом постепенно повышая температуру, в течение 3 часов, начиная от комнатной до 50 °С. Потом эти пленки продержали в вакууме при 50 °С до постоянного веса.

3. Метод турбидиметрического титрования.

Полидисперсность полимеров исследовалась на приборе ФЭК-56М с помощью метода турбидиметрического титрования. Для проведения исследований пользовались растворами полученных полимеров, концентрация которых 0,05 г/л. В качестве осадителя использовали изопропанол. Титрование проводили при постоянной интенсивности перемешивания в пробирке, термостатированной при 20 °С.

4. Термогравиметрический анализ.

Термогравиметрический анализ полимеров осуществляли на приборе фирмы Perkin Elmer TGA 4000. Скорость нагрева образцов составляла 10 град/мин, навеска образца – до 10 мг, среда – воздух.

5. ИК-спектроскопия мономеров и полимеров.

ИК-спектры образцов снимали на ИК-спектрометре PE Spektrum TWO производства Perkin Elmer. Частотная область исследования $450-4000 \text{ см}^{-1}$. Режим работы прибора: разрешение $0,5 \text{ см}^{-1}$, число сканов – 4; отношение сигнал/шум до 14500/1.

6. ПМР-спектроскопия мономеров и полимеров.

ПМР-спектры высокого разрешения снимали на спектрометре "Perkin-Elmer" относительно гексаметилдисилоксана (ГМДС) на частоте 60 Мгц в институте.

7. Приготовление полимерных композиций на основе ПБТ и ПВХ.

Основой для полимерной композиции являлись полибутилентерефталат марки-901 и поливинилхлорид марки 40-13А. В качестве модифицирующей добавки в полимерные композиции мы включили полученные нами ПФЭКО-I и ПФЭКФО. Получали композиции, содержащие 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 1% модификатора.

Приготовление композиций осуществлялось смешиванием ингредиентов, для этого готовились 1%-ные растворы ПФЭКО-I и ПФЭКФО в ацетоне. Полученные растворы смешивались с рассчитанными количествами ПБТ и ПВХ. Полученные композиции высушивались при температуре $100 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение двух часов под вакуумом.

Состав композиций:

- 1) ПБТ марки-901 + 0,05%; 0,1%; 0,2%; 0,5%; 1% ПФЭКО-I;
- 2) ПБТ марки -901+ 0,05%; 0,1%; 0,2%; 0,5%; 1% ПФЭКФО;
- 3) ПВХ марки 40-13А+ 0,05%; 0,1%; 0,2%; 0,5%; 1% ПФЭКО-I;
- 4) ПВХ марки 40-13А + 0,05%; 0,1%; 0,2%; 0,5%; 1% ПФЭКФО;

8. Определение показателя текучести расплава полимерной композиции.

ПТР, т.е. показатель текучести расплава, определяли по количеству (массе) полимера, которое проходило за 10 минут через сопло ка-

либрованного капилляра, диаметр которого составлял $2,095 \cdot 10^{-4}$ м при нагрузке и температуре, установленных для данной марки полимера на приборе для измерения индекса расплава ИИРТ-М.

9. Дифференциальной сканирующий калориметр.

Для проведения данных измерений мы использовали дифференциальный сканирующий калориметр фирмы Perkin Elmer DSC 4000 при скорости изменения температуры 10 град/мин.

По минимуму и максимуму теплового эффекта определяют температуру кристаллизации и температуру плавления кристаллической фазы в полимере соответственно.

10. Исследование химической стойкости.

Химическая стойкость синтезированных полимеров исследовалась нами на пленочных образцах в виде диска диаметром $5 \cdot 10^{-2}$ м. Образцы полимеры выдерживались в агрессивных средах в течение определенного промежутка времени при комнатной температуре. Химическую стойкость оценивали в соответствии с ГОСТ 12020-72 по изменению массы образца (по количеству экстрагируемых веществ).

ГЛАВА III. Обсуждение результатов

Современные направления в области химии и технологии получения новых патентоспособных мономеров и (со)полимеров с прогнозируемыми свойствами с целью последующего их внедрения в производство можно условно определить тремя основными тенденциями научного поиска:

- фундаментальные исследования основных закономерностей механизмов данных реакций; теоретических и практических изысканий

- прикладные исследования (разработка новых перспективных лабораторных и промышленных методов синтеза);

- создание современных наукоемких эффективных малых производств, в частности, по производству модификаторов, направленно изменяющих физико-химические и химические свойства известных промышленных полимеров, которые уже не вполне отвечают все возрастающим требованиям современной науки и техники.

Из сказанного выше вытекает актуальность теоретических и практических изысканий в данном направлении. Именно данной идеологией мы и воспользовались. Прежде чем мы приступим к обсуждению результатов, несколько слов об общих и частных подходах, которых мы придерживались и учитывали при выполнении данных исследований.

При выполнении данной работы соблюдались требования, обычно предъявляемые к новым способам синтеза мономеров, (со)полимеров и полимерных композиций с позиции экономической целесообразности и эффективности:

- относительная простота синтезов, доступность и дешевизна сырья;
- оптимальная продолжительность процессов и высокий выход целевого продукта;

- возможность эффективного воздействия на свойства образующихся мономеров, (со)полимеров в желаемом направлении с целью придания им полезных свойств;
- создание достаточно сложных химических структур комплексного назначения, содержащих как функциональные группы, способные вступать в реакции с образованием различных классов (со)полимеров, так и выступать в качестве стабилизирующих модификаторов для промышленных полимеров различной структуры.

III.1. Особенности синтеза (поли)гетероариленов, содержащих новое сочетание химических фрагментов в полимерной цепи, неравновесной (поли)конденсацией и (поли)гетероциклизацией при повышенных температурах

III.1.1. Образование гомо- и гетерокоординационных связей при синтезе простых ароматических полиэфиров в диметилсульфоксиде

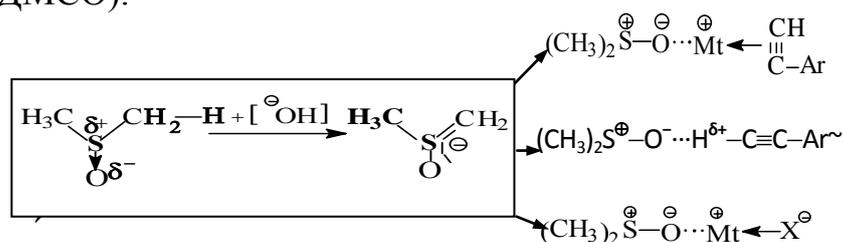
Ход протекания большинства реакций в органической химии определяется двумя факторами – взаимодействием зарядов или орбитальным соответствием [29, 43, 50]. В нашем случае, когда мы имеем дело с достаточно сложным многостадийным процессом, каковым является неравновесная поликонденсация при синтезе полигетероариленов различного строения в ДМСО, химические реакции определяются как зарядовым взаимодействием, так и орбитальным соответствием одновременно. Ниже будут представлены обобщенные схемы синтеза простых полиэфиров и их сополимеров полученных нами, в том числе содержащих оксиматные фрагменты в ДМСО [107-125].

Рассмотрена и исследована роль влияния гидроксильных групп различных дифенолов на ход реакции их (моно- и ди-замещенных) солей щелочных металлов с эпихлоргидрином в диполярных апротонных растворителях. Найдено, что присутствие фенолов в этих системах ведет к образованию комплексной соли типа $(ArO...H...OAr)^-Mt^+$ и к значительному уменьшению ско-

рости реакции. Кинетическими измерениями было определено влияние различных факторов на ход реакции глицидиловых эфиров с фенолами.

Основные стадии процесса образования простой эфирной связи при синтезе полигетероариленов в ДМСО. Движущей силой протекания всего процесса синтеза полигетероариленов (простых ароматических полиэфиров) является формирование в предравновесной стадии супернуклеофильных аниотропных реагентов типа $\text{O}^{\ominus}\text{-Ar-O}^{\ominus}$ из сопряженных им гидроксилсодержащих мономеров (дифенолов или дикетоксимов) различного строения в щелочной среде, обладающих резко возросшей свободной энергией. Это происходит за счет специфической сольватации катиона металла $(\text{Mt}\cdots\text{solv})^{\oplus}$ и практического отсутствия таковой у O^{\ominus} ($\text{O}^{\ominus}\text{-Ar-O}^{\ominus}$, дифенолятного и/или диоксиматного аниона в ДМСО).

образование димсил-аниона и координационных систем на его основе

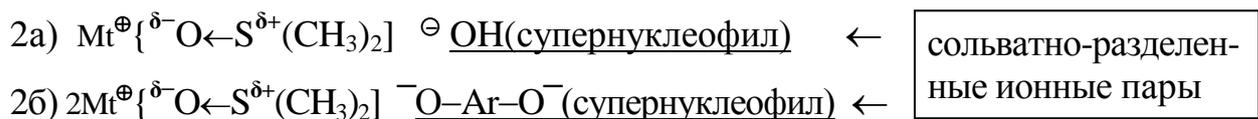


Выше представленные «универсальные» системы с разными щелочными агентами именно в ДМСО оказывают наиболее выраженный по сравнению с другими АДПР положительный синергический эффект на механизм и ход протекания процесса получения полимер, именно поэтому он и был нами выбран.

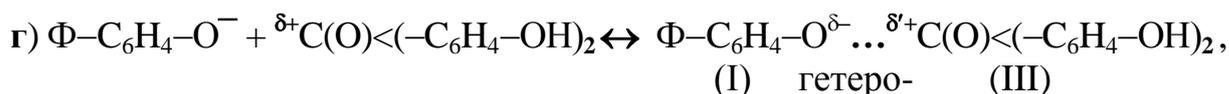
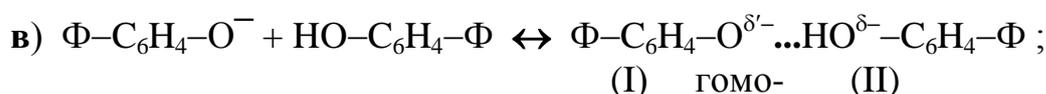
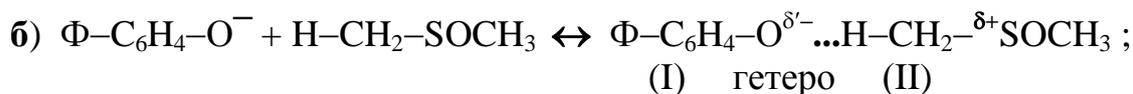
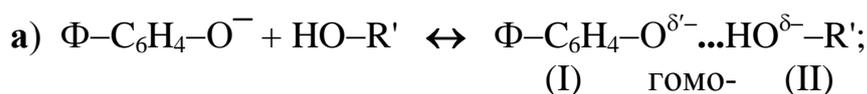
В ходе синтеза полимера в ДМСО одновременно в различных комбинациях присутствует целая гамма комплексных супероснований: OH^{\ominus} - гидроксильных, $\text{O}^{\ominus}\text{-Ar}^{\sim}$ - феноксидных и $\text{CH}_2\text{-SO-CH}_3$ - димсил анионов. Такие «универсальные» системы с разными щелочными агентами оказывают наиболее выраженный по сравнению с другими АДПР положительный синергический эффект на ход протекания процесса получения полимера [3,46].

Стадия химического инициирования в ДМСО. Вышесказанное является объединяющим фактором, позволяющим рассматривать формирование именно полимеробразующих супернуклеофилов в предравновесной стадии в ходе синтеза целевых (поли)гетероариленов в едином ключе.

Схема 2 - Химическое (2 а, б) инициирование при синтезе простых полиэфиров в ДМСО



Проведенный в работах ранее корреляционный анализ результатов неводного потенциометрического титрования производных фенола различного химического строения pK_1 , pK_2 ($\sum\sigma_1$, $\sum\sigma_2$), данных ИК-, ЯМР¹H-спектроскопии ($\delta_{\text{OH}}^{\text{ДМСО}}$) высокого разрешения в отсутствии и присутствии феноксидных анионов в ДМСО, рассмотренные в зависимости от природы растворителя, температуры и рН среды (концентрации феноксидных анионов), убедительно доказал наличие уже в предравновесной (до полимеробразующей стадии) гомо- и гетерокоординационных связей типа а–г:



где вещество **I**– протоноакцептор, вещество **II**– протонодонор, вещество **III**– электроноакцептор; R' – алкильный радикал или H; Ф– = [−]O–C₆H₄–M– (–M– = –CH₂–; –O–; –C(O)– и т.д.) - заместитель в *n*-положении относительно C₆H₄–OH.

III.1.2. Полимеробразующие стадии в реакциях получения ароматических полиэфиров и полипирролов в ДМСО

За стадией инициирования следует стадия ввода **полимеробразующего электрофила**. Изучение кинетики и механизма закономерностей протекания полимеробразующих реакций при синтезе сополимеров простых ароматических полиэфиров показало, что правильный выбор природы катиона металла, т.е. сочетания $(Mt \cdots solv)^+$, наличие в ароматических ядрах супернуклеофила электронодонорных, а в электрофиле - "активирующих" электроноакцепторных заместителей (в случае пирролов выступают ароматические ядра), наряду с правильным подбором уходящей группы в нем, значительно уменьшает время образования полимера. Важнейшим положительным фактором является также и то, что после ввода электрофила на полимеробразующей стадии в различных комбинациях образуется целая гамма координационных систем как с интермедиатами (промежуточными соединениями), так и с уходящей группой¹ – нуклеофугом X^- .

Координационное взаимодействие димсил-аниона с металлом (электрофугом) способствует необратимости процесса за счет зарядового или орбитального взаимодействия его доставке в зону взаимодействия с нуклеофугом X^- .

Такие «универсальные» системы с разными щелочными агентами именно в ДМСО оказывают наиболее выраженный по сравнению с другими АДПР положительный синергический эффект на механизм и ход протекания моно- и поли- процесса при получении полимера, именно поэтому он и был нами выбран.

Так как перед нами стояли задачи интенсификации, оптимизации и удешевления процесса синтеза простых полиэфиров (полиэфиркетонов, полиформалей) и полипирролов на основе $O-Ar-O^-$ и дигалоген- или диэтинилсодержа-

¹уходящие группы могут быть нуклеофильной и электрофильной природы

щих электрофильных мономеров с сохранением (а в ряде случаев улучшением) физико-механических характеристик, присущих этим полимерам, то при определении оптимальных условий получения полиариленипирролов и простых ароматических полиэфиров (в том числе содержащих кетиминовые связи) в ДМСО, было учтено кооперативное влияние, включая и негативное, каждого из факторов на всех стадиях синтеза.

После ввода электрофила на полимеробразующей стадии одновременно с вышеуказанными «универсальными» системами и комплексами «а-г», могут образоваться и другие гомо- и гетерокоординационные связи типа:

д) $\sim\text{C}_6\text{H}_4\text{-O}^{\delta^-} \dots \text{HO}^{\delta^-}\text{-C}_6\text{H}_4\sim$ с растущим нуклеофилом по типу «в»;

е) $\sim\text{C}_6\text{H}_4\text{-O}^{\delta^-} \dots \delta^+\text{C}(\text{O}^{\delta^-})\text{<}(-\text{C}_6\text{H}_4\text{-X})_2$ с мономерным электрофилом по типу «г»;

ж) $\sim\text{C}_6\text{H}_4\text{-O}^{\delta^-} \dots \sim\text{C}^{\delta^+}(\text{O}^{\delta^-})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-X}$ с растущим электрофилом по типу «г».

В конечном счете, комплексообразование «а-ж» служит причиной разбаланса эквимолекулярного соотношения полимеробразующих функциональных групп, что существенно снижает молекулярную массу полимера.

Особо отметим: если при синтезе данных полимеров и сополимеров в составе полимеробразующего нуклеофила и/или электрофила в качестве мостиковой группы между фенильными ядрами содержится полярная $\text{>C}^{\delta^+}(\text{O}^{\delta^-})$ группа, то образуются дополнительные гетерокоординационные связи типа «е, ж», оказывающие существенное негативное влияние на реакционную способность как супернуклеофила, так и электрофила. Более того, они могут служить причиной нежелательного гелеобразования на олигомерной и полимерной стадии, это приводит к падению скорости за счет диффузионного торможения реакции образования полимера. Об образовании связей типа «е, ж» свидетельствует ИК-спектр 4,4'-дихлорбензофенона, к которому добавлен Na-дифенолята диана, при этом интенсивность поглощения в области 1651см^{-1} , характерная для валентных колебаний >C=O группы, понижалась.

Незначительная сверх эквимольная добавка K_2CO_3 для подавления нежелательного гидролиза дифенолята $\text{M}^{\oplus}\text{Mt}^{\ominus}\text{O-Ar-O-Mt}^{\oplus}$, приводящего к обра-

зованию –ОН групп и гомокоординационных связей типа «в,д», оказывает положительное влияние на процесс синтеза полигетероариленов.

Полученные нами эмпирические данные при синтезе полиариленаэфиркетонноксиматов и сополимеров на их основе в ДМСО указали на то, что при использовании $>C=O$ "активирующей" группы в составе электрофила образуются дополнительные комплексы «е, ж», и наблюдается по сравнению выраженная чувствительность к нарушению эквимольного соотношения полимеробразующих функциональных групп, приводящая к понижению молекулярной массы полимера. Отметим, что переход даже очень малых количеств гетерокоординационных связей типа «е, ж» в ковалентные с образованием нуклеофила $\sim Ag-O->C-O^-$ при определенных условиях приводит к уменьшению растворимости полимера из-за возможного образования гелей и сшитых структур. Таким образом, на стадиях инициирования и полимерообразования при наличии комплексов «а–ж» эффективные заряды на реакционных центрах уменьшаются за счет стабилизации, что оказывает негативное влияние на реакционную способность как супернуклеофила, так и электрофила. Поэтому любые факторы (в частности температурные), препятствующие образованию и способствующие разрушению гомо- и гетерокоординационных систем типа «а–ж» в ДМСО должны оказать положительное влияние на процесс синтеза представленных в данной работе полигетероариленов.

Ниже представлены общие для рассматриваемых полимеров оптимальные условия синтеза с позиции интенсификации, оптимизации и удешевления процесса.

1. Преимущества ДМСО как растворителя. ДМСО выпускается в промышленных масштабах (отход целлюлозно-бумажной промышленности). Он дешевле и значительно менее токсичен, чем другие АДПР, лучше других АДПР растворяет исходные гидроксилсодержащие мономеры при повышенных температурах, что позволяет проводить реакции в гомогенной среде. По сравнению

с другими АДПР, ДМСО оказывает наиболее выраженный положительный синергический эффект при получении полимера.

2. Влияние воды. Гидроксилсодержащий мономер в начале реакции при взаимодействии с КОН переводился в дианион. Образующаяся при этом вода способствует протеканию побочных реакций типа «а», поэтому ее тщательно удаляли азеотропной перегонкой. Для подавления гомосопряжения типа «а и в», которое может возникнуть в результате гидролиза, в реакционную систему добавляли небольшой избыток K_2CO_3 .

3. Концентрации мономеров. По проведенным нами исследованиям наилучшие результаты при синтезе мономеров и полигетероариленов дала концентрация гидроксилсодержащего мономера 0,5 моль/л. В предравновесной стадии исходные мономеры брались в эквимольных количествах, т.к. даже небольшой избыток одного из мономеров приводил к резкому снижению молярной массы полимера.

4. Влияние температуры. С увеличением температуры возрастает растворимость анионотропных супернуклеофилов, при этом увеличивается скорость реакции и уменьшаются негативные эффекты гомо- и гетерокоординации. Таким образом, при получении мономеров и полимеров в ДМСО каждый этап конденсации следует проводить при температуре, максимально приближенной к температуре кипения реакционной смеси, если все реагенты термически устойчивы при этой температуре. Все это благоприятствует образованию полимера и уменьшает время синтеза.

5. Влияние химического строения исходных мономеров. Чтобы наиболее полно описать механизмы данных реакций, необходимо учесть химическое строение как электрофильных, так и нуклеофильных реагентов. В качестве нуклеофильных реагентов в данных реакциях были использованы дифенолы и дикетоксимы. Электрофильными реагентами при получении данных классов полимеров являлись дигалогенметилены (полиформали) и дигалогенарены

(простые ароматические полиэфиркетоны). Температура синтеза зависит в основном от свойств электрофильного реагента.

Выше указывалось на низкую реакционную способность 4,4'-дихлорбензофенона (температурный фактор), из-за чего полиариленэфиркетоны в промышленности получают с использованием дорогого 4,4'-дифторбензофенона. Нами был разработан новый способ получения полифениленэфиркетоноксимата, который позволил использовать на начальной стадии процесса в качестве электрофильного реагента 4,4'-дихлорбензофенон и заменить на него половину 4,4'-дифторбензофенона.

В ходе выполнения настоящей работы в оптимальных условиях синтезирован и идентифицирован достаточно большой перечень мономеров, полимеров и сополимеров, которые обладают новым сочетанием химических фрагментов в их составе – фенильные радикалы с различными мостиковыми группировками, простая эфирная связь, оксиматные группы и пиррольные циклы.

Синтезированные простые ароматические полиэфиркетоны и полиформали обладают высокой тепло-, термо-, хемостойкостью, уникальными физико-механическими характеристиками, а также растворимостью в ряде органических растворителей, что позволяет использовать эти полимеры в качестве суперконструкционных полимерных материалов в различных отраслях промышленного производства. Хорошая совместимость новых ароматических полиэфиров с полибутилентерефталатом и поливинилхлоридом свидетельствует о возможности их использования (даже после вторичной переработки) в качестве небольших добавок в полимерные композиции с целью улучшения их эксплуатационных характеристик, т.е. увеличения рабочей температуры эксплуатации и температурного интервала переработки.

III.2. Синтез и свойства новых мономеров

Объектом наших исследований являются процессы синтеза ароматических мономеров, содержащих как гидроксил кетоксимной группы (–

$C(CH_3)=N-OH$), так и подвижный атом галогена (F и Cl), а также синтеза полигетероариленов на их основе, а предметом исследований – синтез новых мономеров с функциональными группами нуклеофильной и электрофильной природы на базе 4,4'-диацетилдифенилового эфира, а также полигетероариленов, содержащих в своем составе кетоксиматные $>C(CH_3)=N-O-$ фрагменты на основе полученных мономеров.

В ходе выполнения настоящей работы в части оптимизации условий препаративного синтеза нами были получены новые мономерные структуры гетероариленов. Путем совмещения неравновесной сополиконденсацией и полигетероциклизацией синтезирован и идентифицирован достаточно большой перечень мономеров, который обладает новым сочетанием химических фрагментов в своей структуре: арильные радикалы с разными мостиковыми группировками, простая эфирная связь, оксиматные группы и пиррольные циклы.

Исходя из изложенного в литературном обзоре, можно утверждать, что хоть в настоящее время получено большое количество разных линейных (со)полигетероариленов включающих фрагменты циклического строения, однако перспективы их использования в качестве модификаторов за счет их структурных и функциональных особенностей данных методов далеко еще не исчерпаны и продолжают развиваться. Расширился ассортимент используемых растворителей, катализаторов, (координационных систем особенно циклического строения) новых мономеров и олигомеров различного химического строения.

Для вышеуказанных новых мономеров (а, следовательно, и новых (со)полимеров) оптимальные условия синтеза определяются следующими сходными факторами:

- химическим строением исходных (пре)мономеров;
- природой растворителя;
- химической природой функциональных групп участвующих в реакции;
- предравновесной стадией инициирования начала процесса;

- характером нежелательных побочных реакций;
- концентрацией и соотношением реагирующих веществ;
- природой добавок и катализатора;
- температурой синтеза;
- продолжительностью процесса.
- порядком введения в реакцию исходных веществ и степенью их чистоты;

В последние годы продолжает возрастать интерес полимерной химии к процессам, протекающим в органических апротонных диполярных растворителях с участием соединений, содержащих OH и O^- группы в качестве нуклеофильных реагентов. Такие мономеры, в состав которых входят функциональные группы (OH и O), могут вступать во взаимодействие с иными мономерами, имеющими электрофильную природу, с образованием различных классов полимеров.

Поскольку, объектом наших исследований были процессы синтеза мономеров ароматического ряда, содержащих как $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{OH}$ (кетоксимные) группы, так и подвижный атом галогена, а также полигетероариленов на их основе, нас в первую очередь интересуют дикетоксимы [5,6]. В качестве второго мономера в реакциях получения простых полиформалей – дигалогенметилены [7, 11-13], при синтезе простых ароматических полиэфиркетонов - ароматические дигалогенпроизводные, в состав которых входит подвижный атом галогена [9-10].

Данные мономеры в силу своей химической природы легко вступают в реакции конденсации и могут быть использованы для получения вышеуказанных полимеров неравновесной поликонденсацией в апротонных диполярных растворителях.

С этой целью на основе дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилового эфира ДКО ДацДФЭ нами были синтезированы новые бифункциональные соединения электрофильной и нуклеофильной природы, содержащие $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{OH}$

(кетоксимные) группы и подвижные атомы галогена, и новые полигетероарилены на их основе: полифениленэфиркетоноксимат, полифениленэфиркетонформальоксимат, полифениленэфиркетонпирролоксимат, не отвержденная эпоксидная смола.

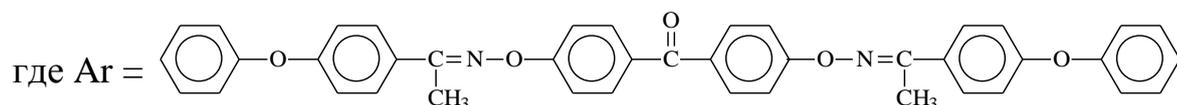
Подводя итоги проделанной работы по синтезу новых мономеров и (со)полимеров, еще раз отметим, что в качестве исходного базового премономера нами был использован перспективный с точки зрения химического строения дифениловый эфир. Фактически в большинстве случаев он входит в структурный состав синтезированных нами мономеров как нуклеофильной, так и электрофильной природы.

Ряд проведенных нами синтезов можно рассматривать как целенаправленные процессы создания модельных структур более сложного и разнообразного мономерного и (со)полимерного дизайна. Это достигалось за счет меняющихся сочетаний чередования процессов (поли)конденсации с процессами (поли)гетероциклизации, в которых принимают участие диоксиматные дианионы, при этом в структуры мономеров и полимерных цепей наряду с различными мостиковыми группами ($>C=O$, $-O-$, $>C=N-O-$, $-O-CH_2-O-$), вводились ароматические карбоциклы (фенильные ядра) и гетероциклы (пиррольные). Известно, что для многих нерастворимых полигетероариленов ароматического строения выходом из этого представляется создание структур, придающих полимеру растворимость в органических растворителях. Этому способствует наличие в макромолекулах ассиметрии строения, а также «шарнирных звеньев», при этом наиболее интересным представляется, когда наряду с повышением растворимости удастся сохранить высокие термические характеристики (со)полимеров.

В таблице 2 представлены структурные формулы полученных нами новых бифункциональных соединений:

Таблица 2 – Новые бифункциональные соединения (мономеры)

Брутто-формула мономера	Структурная формула мономера	Обозначение
$C_{45}H_{38}O_7N_4$		НДКО-I
$C_{33}H_{32}O_6N_4$		НДКО-II
$C_{42}H_{30}O_5N_2F_2$		НДФСМ
$C_{42}H_{30}O_5N_2Cl_2$		НДХСМ
$C_{51}H_{46}O_9N_4$		ДГЭ



При синтезе нового мономера НДКО-I реакция проводилась при соотношении дикетоксим 4,4'-диацетилдифенилоксида ДКО ДАцДФЭ : 4,4'-дихлордифенилкетон = 2:1 (моль), концентрация по ДКО ДАцДФЭ в ДМСО составила 1 моль/л. Перед основной реакцией конденсации ДКО ДАцДФЭ предварительно превращался в сопряженный ему калиевый дикетоксиматный дианион, являющийся супернуклеофилом. Для этого в качестве сильного основания нами использовалось 2 моля гидроксида калия на 1 моль ДКО ДАцДФЭ. Полученный в результате реакции калиевый новый дикетоксиматный дианион при высаждении в подкисленную дистиллированную воду дал новый мономер НДКО-I, содержащий фрагмент дифенилкетона. Выход продукта – 94 %.

Элементный анализ нового дикетоксима дал следующие результаты:

Найдено, %: C= 72,05; H=5,41; N= 7,26

Вычислено для $C_{45}H_{38}O_7N_4$, %: C= 72,39; H=5,09; N= 7,51

Для синтезированного мономера в ИК-спектре наблюдалась широкая полоса поглощения в области 3286 см^{-1} , соответствующая колебаниям ОН

группы, а также полосы поглощения в области 1416 см⁻¹ (C=N-группа), 1235 см⁻¹ (PhOPh), 1674 см⁻¹ (PhCOPh), что соответствует литературным данным (рисунок 2).

Строение и состав всех полученных соединений подтверждены данными элементного анализа и значениями основных ИК- и ЯМР-¹H пиков, представленных в таблице 3.

Таблица 3 – Данные элементного анализа, ИК- и ЯМР¹H- спектроскопии синтезированных мономеров:

Мономер	δ , м.д. ¹ H	ν , см ⁻¹	Элементный анализ		
			C, %	H, %	N, %
ДКО ДАцДФЭ (C ₁₆ H ₁₆ O ₃ N ₂)	2,25(-N=C- CH ₃); 7,05;7,7; 7,95 (Ar-H); 11,05 (-OH)	1235(Ph-O-Ph);1416, 1433(>C=N-O); 3200(-OH)	<u>67,98</u> 67,61	<u>5,42</u> 5,63	<u>9,69</u> 9,86
НДКО-I (C ₄₅ H ₃₈ O ₇ N ₄)	2,25(-N=C- CH ₃); 7,05;7,7; 7,95 (Ar-H); 11,05(-OH)	1235(Ph-O-Ph); 1416(>C=N-O); 1674(>C=O); 3286 (-OH)	<u>72,05</u> 72,39	<u>5,41</u> 5,09	<u>7,26</u> 7,51
НДКО-II (C ₃₃ H ₃₂ O ₆ N ₄)	2,25(-N=C- CH ₃); 7,05;7,7; 7,95 (Ar-H); 11,05(-OH)	1235(Ph-O-Ph);1416, 1433(>C=N-O); 1053(-CH ₂ -O-); 3215(-OH)	<u>68,28</u> 67,96	<u>5,52</u> 5,33	<u>9,66</u> 9,25
НДФСМ (C ₄₂ H ₃₀ O ₅ N ₂ F ₂)	2,25(-N=C- CH ₃); 7,05;7,7;7,95(Ar- H);	1235(Ph-O-Ph); 1433(>C=N-O); 1642,1674(>C=O);	<u>74,27</u> 74,12	<u>4,19</u> 4,41	<u>4,25</u> 4,12
НДХСМ (C ₄₂ H ₃₀ O ₅ N ₂ Cl ₂)	2,25(-N=C- CH ₃); 7,05;7,7;7,95(Ar- H)	1235(Ph-O-Ph);1416, 1433(>C=N-O); 1642,1674(>C=O);	<u>70,69</u> 70,28	<u>4,21</u> 4,45	<u>3,93</u> 3,78
ДГЭ (C ₅₁ H ₄₆ O ₉ N ₄)	2,25(-N=C- CH ₃); 7,05;7,7;7,95(Ar- H)	690 (Ph), 910-927 (эпоксидное кольцо), 1041(-Ph-O-CH ₂ -), 1242 (Ph-O-Ph); 1412(>C=N-O)	<u>71,48</u> 71,33	<u>5,23</u> 5,36	<u>6,39</u> 6,53

* В числителе – найдено, в знаменателе – вычислено

Для мономеров (НДКО-I, НДФСМ и НДХСМ), содержащих бензофеноновые фрагменты, наблюдались полосы поглощения ($>C=O$) группы в области $1670-1660\text{ см}^{-1}$, характерные диарилкетонам, для всех мономеров имелись полосы поглощения, лежащие в области $1405-1433\text{ см}^{-1}$ ($>C=N-O-$ группы), а для мономеров ДКО ДАцДФЭ, НДКО-I, НДКО-II в области $3000-3300\text{ см}^{-1}$ наблюдается появление широкой полосы поглощения, соответствующей колебаниям $-OH$ группы.

В спектрах ПМР мономеров ДКО ДАцДФЭ, НДКО-I, НДКО-II имеются сигналы химических сдвигов протонов в области: $2,25$ м.д., характерные для метильных групп в $-N=C-CH_3$; $7,05$; $7,7$; $7,95$ м.д. для *o*- и *m*- протонов ароматического кольца; $11,05$ м.д. для протона $-OH$ группы.

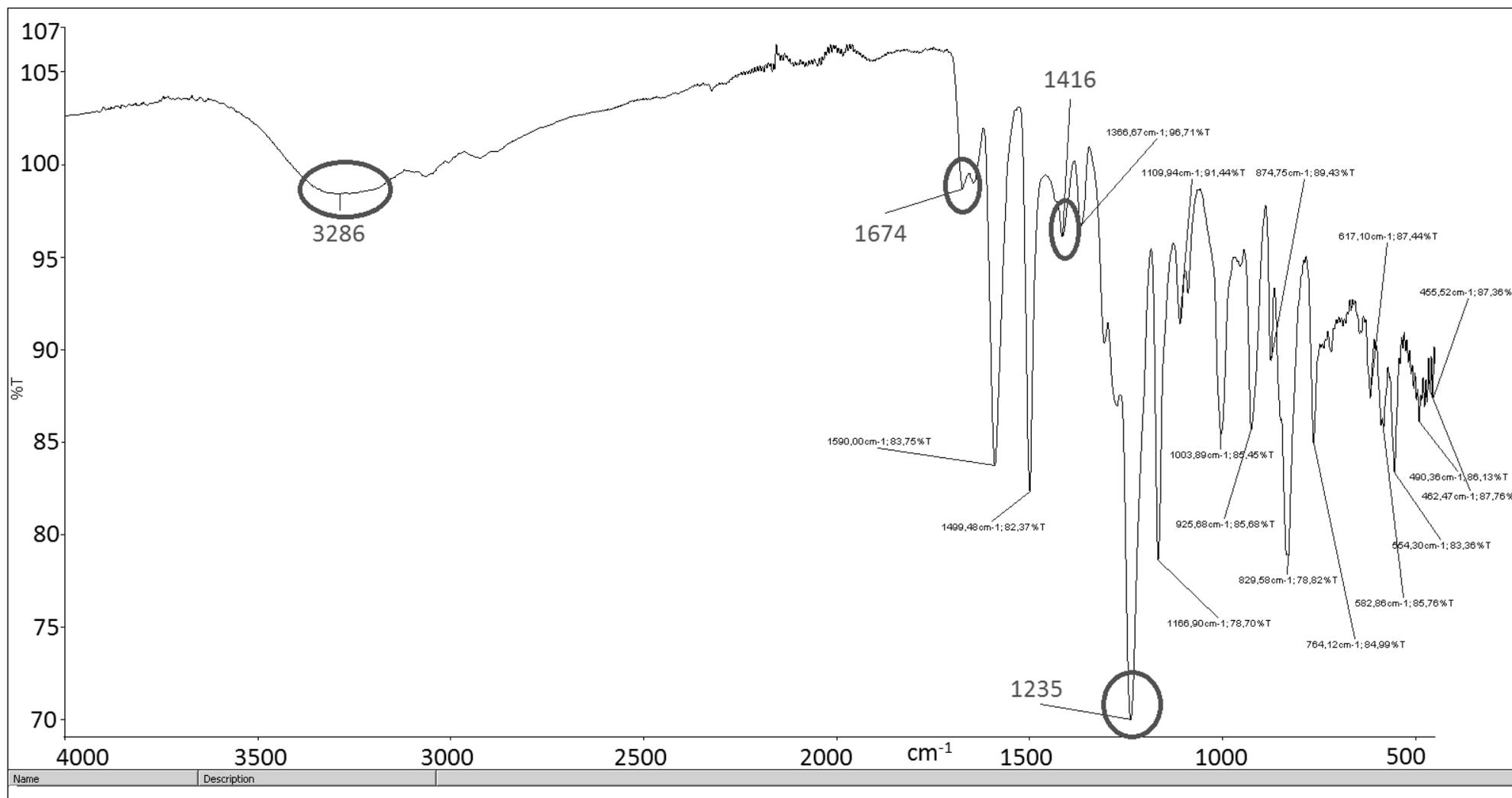


Рисунок 2 – ИК-спектр мономера НДКО-І

Для оценки термической устойчивости новых мономеров был проведен их термический анализ (ТГ, ДСК). Результаты показали, что синтезированные мономеры имеют относительно высокие температуры плавления, при этом, что важно, при использовании их в качестве модификаторов не подвергаются структурированию и в ряде случаев при переработке не коксуются до достижения ими их температур плавления.

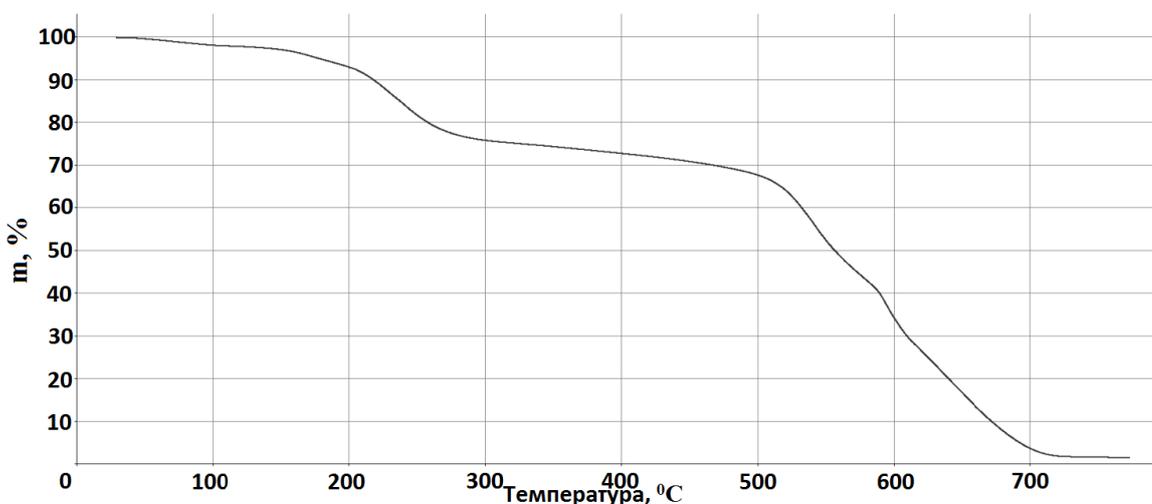


Рисунок 3 – Кривая ТГ мономера НДКО-I

К примеру, температура плавления синтезированного мономера НДКО-I по данным ДСК после перекристаллизации из этанола – 241 °C. Данный мономер является термостойким соединением. Так, по данным ТГА 30 %-ная потеря массы наблюдается при 470 °C, 50 % - при 550 °C (рисунки 3 и 4).

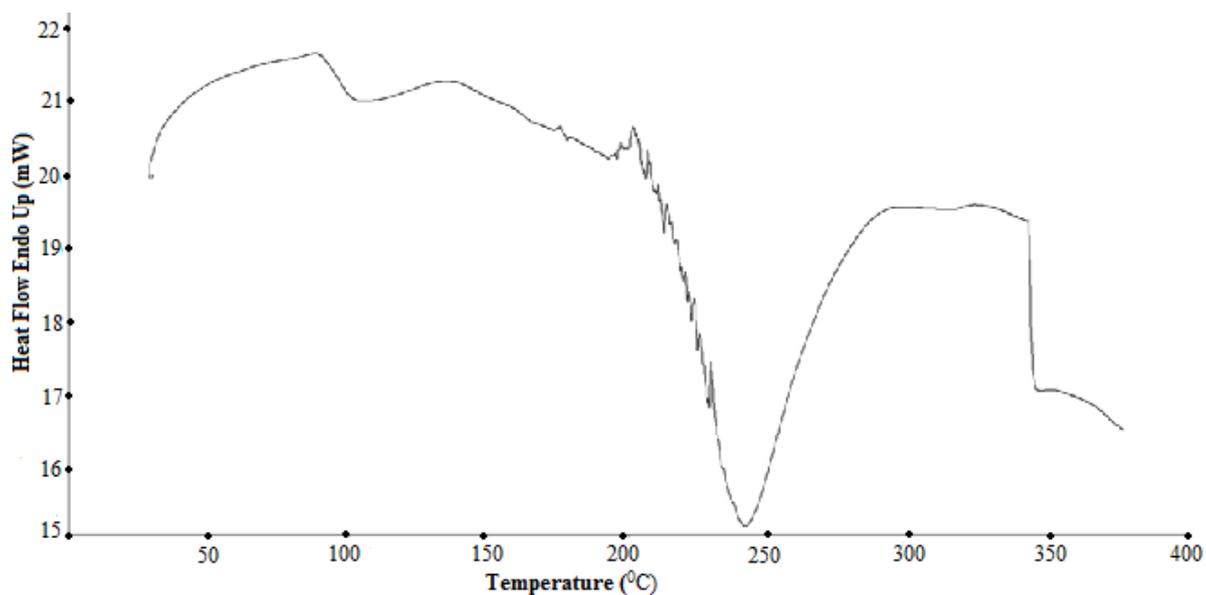


Рисунок 4 – Кривая ДСК мономера НДКО-I

Температура плавления полученной нами не отвержденной эпоксидной смолы ДГЭ 182 °С. Термогравиметрический анализ образца преполимера, проведенный на воздухе, показал, что область интенсивной потери массы лежит в интервале температур 300 – 400 °С, коксовый остаток – 42 % при 860 °С (рисунок 5).

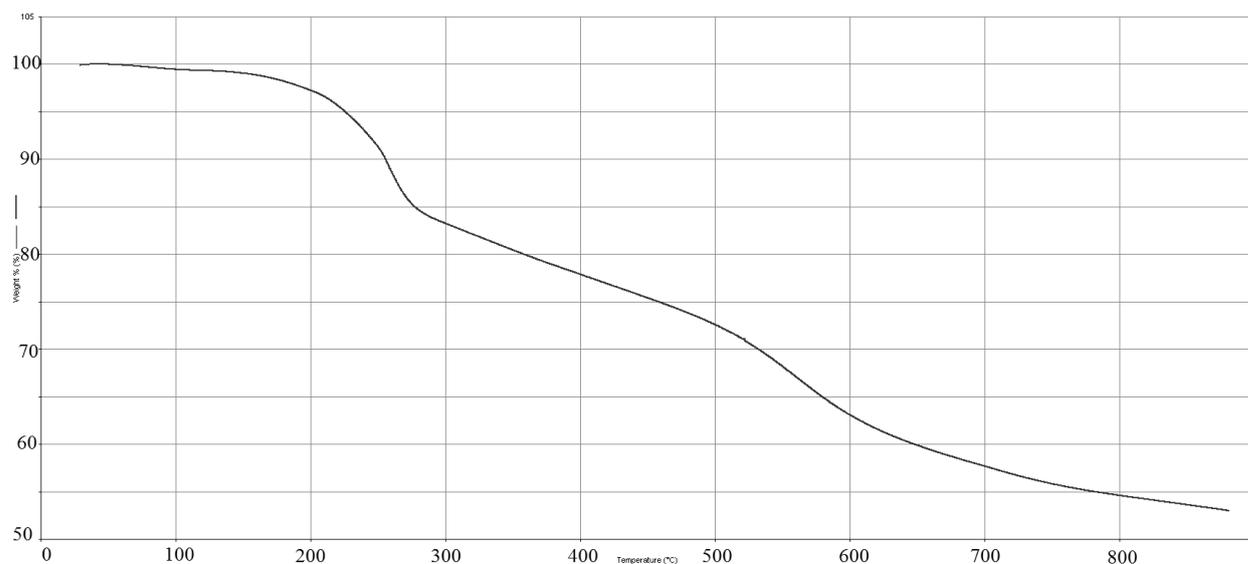


Рисунок 5 – Кривая ТГ мономера ДГЭ

Отметим, что между условиями протекания реакций конденсации (каждую из которых можно рассматривать как модельную реакцию для (со)полипроцессов и структурой новых мономеров (каждый из которых является модельным соединением элементарного звена для более сложных структур, включая и (со)полимеры) существует генетическая связь.

Перейдем к рассмотрению основных кинетических закономерностей протекания неравновесной (со)конденсации с образованием простых ароматических полиэфиров а также S_{N2Ar} , S_{N2R} - механизмов и гетероциклизации в растворе при повышенной температуре.

III.3. Синтез и свойства новых (со)полимеров

Многие полигетероарилены отличаются особой гидролитической, термической и окислительной устойчивостью, хорошей растворимостью в различных органических растворителях, электрическими и механическими характеристиками.

Перейдем к рассмотрению (особенностей, последовательности) основных закономерностей протекания неравновесной сополиконденсации с образованием простых ароматических полиэфиров а также S_{N2Ar} , S_{N2R} - механизмов и сополигетероциклизации в растворе при повышенной температуре при синтезе по обобщенной схеме.

Путем совмещения неравновесной со(поли)конденсации и со(поли)гетероциклизации «в одном реакторе» синтезирован и идентифицирован достаточно большой перечень (со)полимеров, которые обладают новым сочетанием химических фрагментов в их структуре – фенильные радикалы с новыми мостиковыми группировками, простая эфирная связь, оксиматные группы и пиррольные циклы.

Автор [14] указывает, что для интенсификации нуклеофильного ароматического замещения атома галогена при синтезе простых ароматических полиэфиров в АДПР следует:

- использовать наиболее активный из дифенолятов – дифенолят калия;
- увеличить нуклеофильность дифеноксидного аниона путем структурных изменений в молекуле дифенолята;
- использовать в качестве галогенаренов дифторпроизводные;
- активировать галогеноарены путем введения в ароматическое кольцо более эффективного электроноакцепторного заместителя (обычно в орто- или пара- положении) [14, 78, 106];
- увеличить температуру синтеза.

Катализаторы, природа растворителя, температура синтеза.

Итогом подобного каталитического эффекта должно стать образование супернуклеофильного реагента, который легко образует как простые эфирные связи с галогенпроизводными соединениями по S_{N2Ar} , S_{N2R} - механизмам, так и пиррольные циклы. Для предотвращения нежелательных побочных процессов, в реакционную систему не должны включаться даже самые маленькие количества примесей, которые содержат достаточно подвижный атом водорода (в особенности это касается молекул воды).

Использование повышенных температур обусловлено не только необходимостью термического ускорения процесса синтеза, но и плохой растворимостью дифенолятов щелочных металлов в безводных растворителях или недостаточной активностью ароматических дигалогенпроизводных мономеров, используемых для получения полимеров с высокой молекулярной массой.

Выбор растворителя для успешного построения сополимеров, синтеза (поли)эфиркетонов, а также образование пиррольных циклов в ходе согетероциклизации и соконденсации с CH_2Cl_2 в основном диктуется особенностями протекания данных процессов. Рассмотрим некоторые из этих особенностей. Для того, чтобы реакции (со)поликонденсации, согетероциклизации, лежащие в основе процессов получения, протекали с достаточно высокой скоростью, необходимо не только перевести исходные дикетоксимы (прекурсоры) в высокоактивное состояние – диоксиматный анион, но и сама природа растворителя

должна быть такой, чтобы он способствовал протеканию данных процессов (не сольватировал образующийся анион).

В связи с этим по ходу обобщенной схемы синтеза данные синтеза проводятся в интервале температур от 200 °С до 50 °С в зависимости от типа элементарного акта взаимодействия. Следовательно, используемые растворители должны быть не только высококипящими и устойчивыми в условиях синтеза. Помимо этого, желательно также, чтобы исходные вещества и образующийся полимер хорошо растворялись в реакционной среде, а образующиеся побочные продукты выводились из зоны реакции (вода, галогениды щелочных металлов выпадали в осадок).

Практика синтеза как постадийного, так и обобщенного линейных простых ароматических полиэфиров, полиформалей показала, что лучше всего данным требованиям соответствуют апротонные диполярные растворители [14].

Нами разработана оптимальная обобщенная схема 3 поэтапного препаративного получения «в одной кастрюле» новых ди-, олиго- и (со)полимерных структур с разной степенью конденсации и разными концевыми функциональными группами нуклеофильной и электрофильной природы, которая не исключает отдельного способа синтеза различных целевых продуктов.



Рисунок 6 – Установка для проведения синтеза (со)полигетероариленов

Схема 3 – Обобщенная схема поэтапного получения новых ди-, олиго- и (со)полимерных структур



где: R = [N=C(CH₃)-C₆H₄-O-C₆H₄-C(CH₃)=N]; R₁ = C₆H₄-CO-C₆H₄;

ДКОДА – дикетоксиматный дианион, **НДКОДА** - новый дикетоксиматный дианион, **НДКО** - новый дикетоксим;

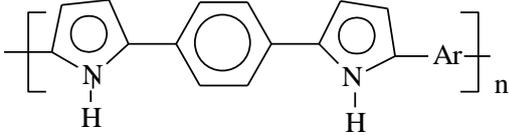
4,4'-ДФДФК – 4,4'-дифтордифенилкетон, n-ДЭБ – n-диэтинилбензол.

Согласно вышеприведенной схеме нами синтезированы ряд новых полимеров и сополимеров на основе полученных мономеров.

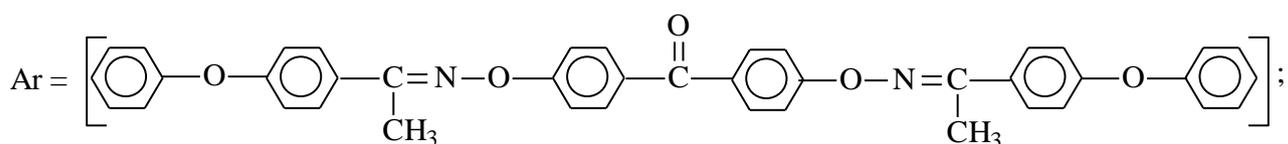
В таблице 4 представлены брутто- и структурные формулы полимеров:

Таблица 4 – Структурные формулы полученных полимеров

Брутто-формула элементарного звена полимера	Структурная формула полимера	Сокращенное обозначение полимера
Полифениленэфиркетоноксимат-I C ₂₉ H ₂₂ O ₄ N ₂		ПФЭКО-I
Полифениленэфирке-		ПФЭКО-II

ТОНОКСИ- мат-II C ₅₇ H ₄₄ O ₇ N ₂		
Полифени- ленэфирке- тонформа- льоксимат C ₄₂ H ₃₈ O ₆ N ₄	$\left[\text{O}-\text{N}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{Ar}-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{N}-\text{O}-\text{CH}_2 \right]_n$	ПФЭКФО
Полифени- ленэфирке- тонпирро- локсимат C ₅₅ H ₄₄ O ₅ N ₄		ПФЭКПО

где



Синтез полифениленэфиркетоноксимата - I (ПФЭКО-I)

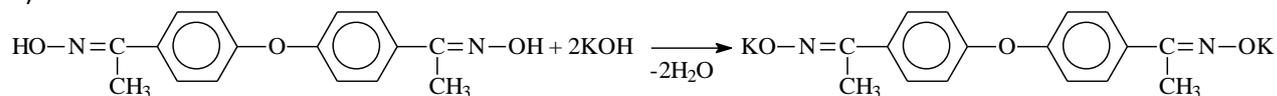
Разработаны три способа получения ПФЭКО-I:

- первый способ с использованием только 4,4'-дифтордифенилкетона и калиевого дикетоксимата 4,4'-диацетилдифенилового эфира ;
- второй способ с использованием только 4,4'-дифтордифенилкетона (4,4'-ДФДФК) и нового калиевого дикетоксимата НДКО-I;
- третий способ непрерывный, «в одной кастрюле», согласно обобщенной схеме 3, начинается с использования калиевого дикетоксимата 4,4'-диацетилдифенилового эфира и 4,4'- дихлордифенилкетона с образованием на 1 этапе нового калиевого дикетоксимата НДКО-I, далее, действуя эквимольным количеством 4,4'-ДФДФК, получаем ПФЭКО-I.

Первый способ. В предлагаемом нами способе получения ПФЭКО-I реакция нуклеофильного замещения S_N 2Ar протекает при температуре 165 °С в ДМСО при взаимодействии эквимольных количеств (0,5 моль/л) калиевого

диоксимата 4,4'-диацетилдифенилового эфира с 4,4'-дифторбензофеноном по схеме 4:

А)



Б)

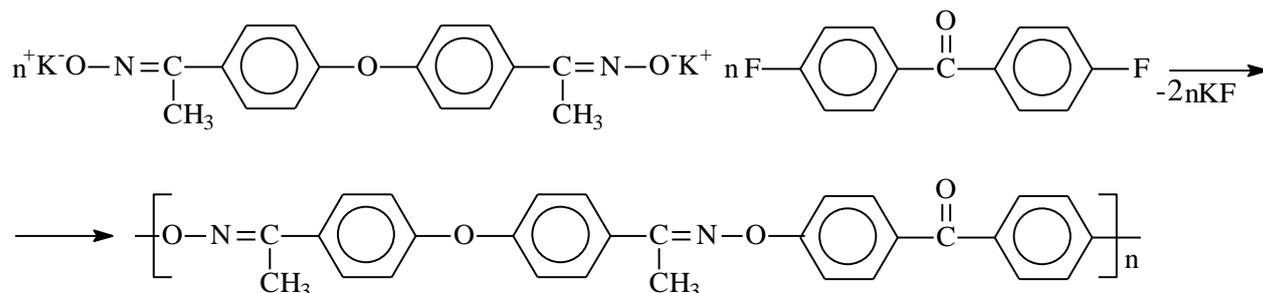
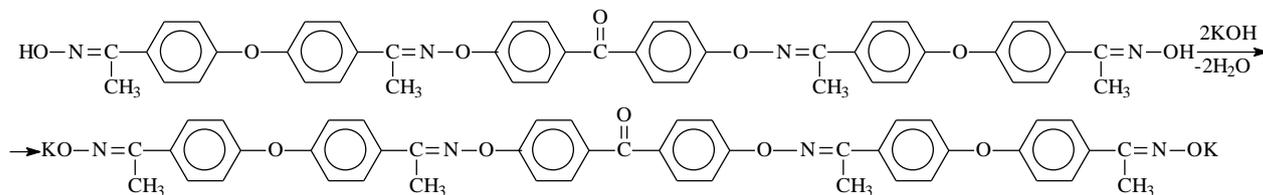


Схема 4 – Схема получения ПФЭКО-I по первому способу

Перед основной реакцией поликонденсации ДКО ДацДФЭ предварительно превращался в сопряженный ему диоксиматный дианион, являющийся супернуклеофилом. Для этого в качестве сильного основания нами использовалась гидроксильная калия и K_2CO_3 , соотношение дикетоксим 4,4'-диацетилдифенилового эфира : КОН : $\text{K}_2\text{CO}_3 = 1 : 2 : 0,15$ (моль). Добавка K_2CO_3 способствуют протеканию реакции поликонденсации.

В предлагаемом нами способе 2 получения ПФЭКО-I реакция нуклеофильного замещения $\text{S}_\text{N}2\text{Ar}$ протекает при температуре 165°C в ДМСО при взаимодействии эквимольных количеств (0,5 моль/л) ранее полученного калиевого дикетоксимата НДКО-I с 4,4'-дифтордифенилкетон по схеме 5:

А)



Б)

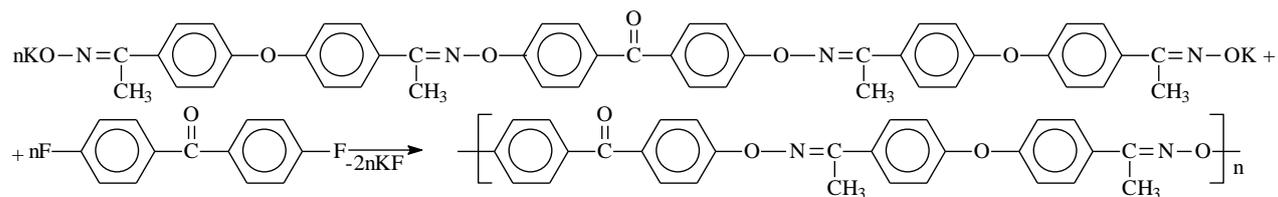
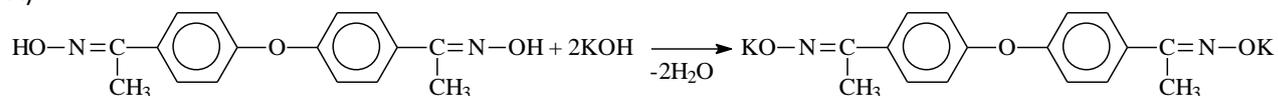


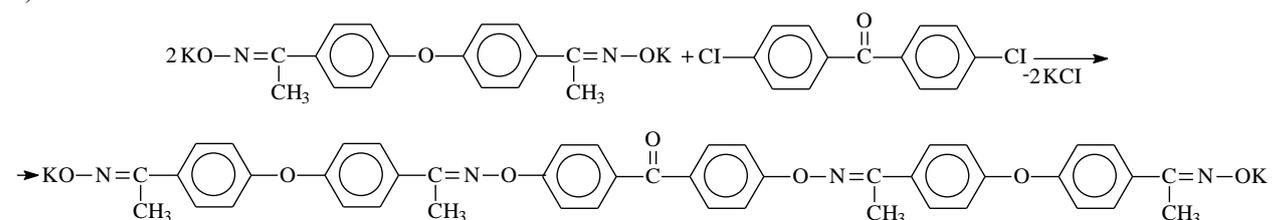
Схема 5 – Схема получения ПФЭКО-I по второму способу

В способе 3 реакцию проводили по непрерывной схеме 6 «в одной кастрюле»:

А)



Б)



В)

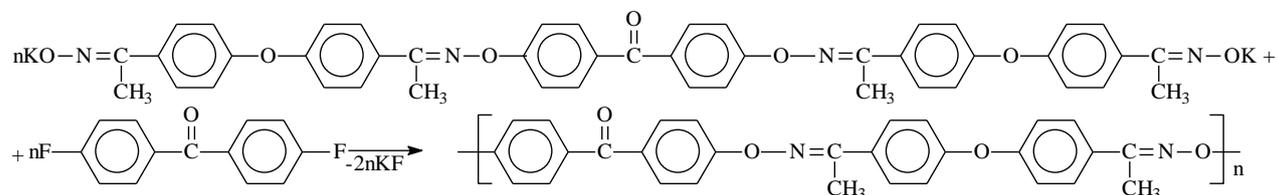


Схема 6 – Схема получения ПФЭКО-I «в одной кастрюле»



Рисунок 7 – Пленка ПФЭКО-I

В виду того, что ПФЭКО-I был синтезирован нами впервые, ниже на рисунке 8 и в таблице 5 представлены результаты комплекса исследований, который позволил найти оптимальные условия получения ПФЭКО-I по схеме 2.

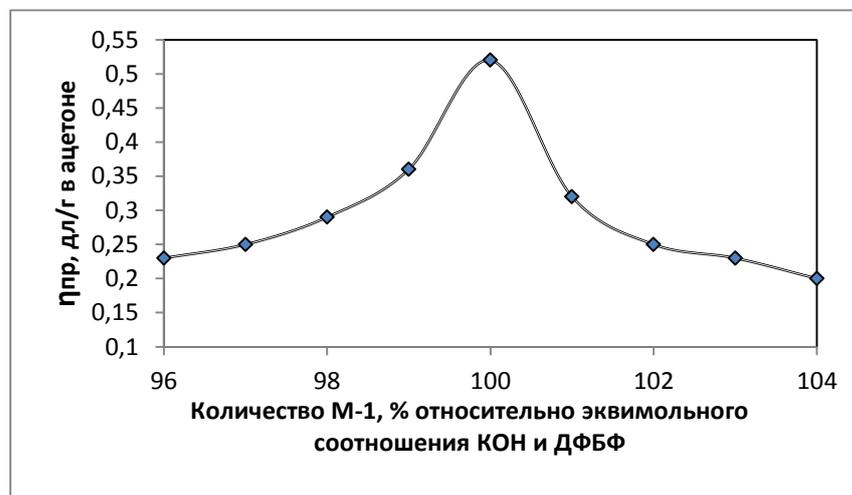


Рисунок 8 – Зависимость приведенной вязкости ПФЭКО-I от мольного соотношения исходных соединений

Таблица 5 – Зависимость $\eta_{пр}$ ПФЭКО-I от концентрации ДКО ДАцДФЭ в реакционной смеси и времени синтеза

C=0,5 моль/л		t = 165°C; K ⁺		C=0,5 моль/л	
t, °C	η _{пр} дл/г	C, моль/л	η _{пр} дл/г	τ, ч	η _{пр} , дл/г
155	0,31	0,3	0,35	4	0,34
160	0,46	0,4	0,41	5	0,41
165	0,52	0,5	0,52	6	0,52
170	0,51	0,7	0,46	7	0,53

Отметим, что каждый из разработанных способов давал один и тот же продукт, ИК-спектр которого приведен на рисунке 9:

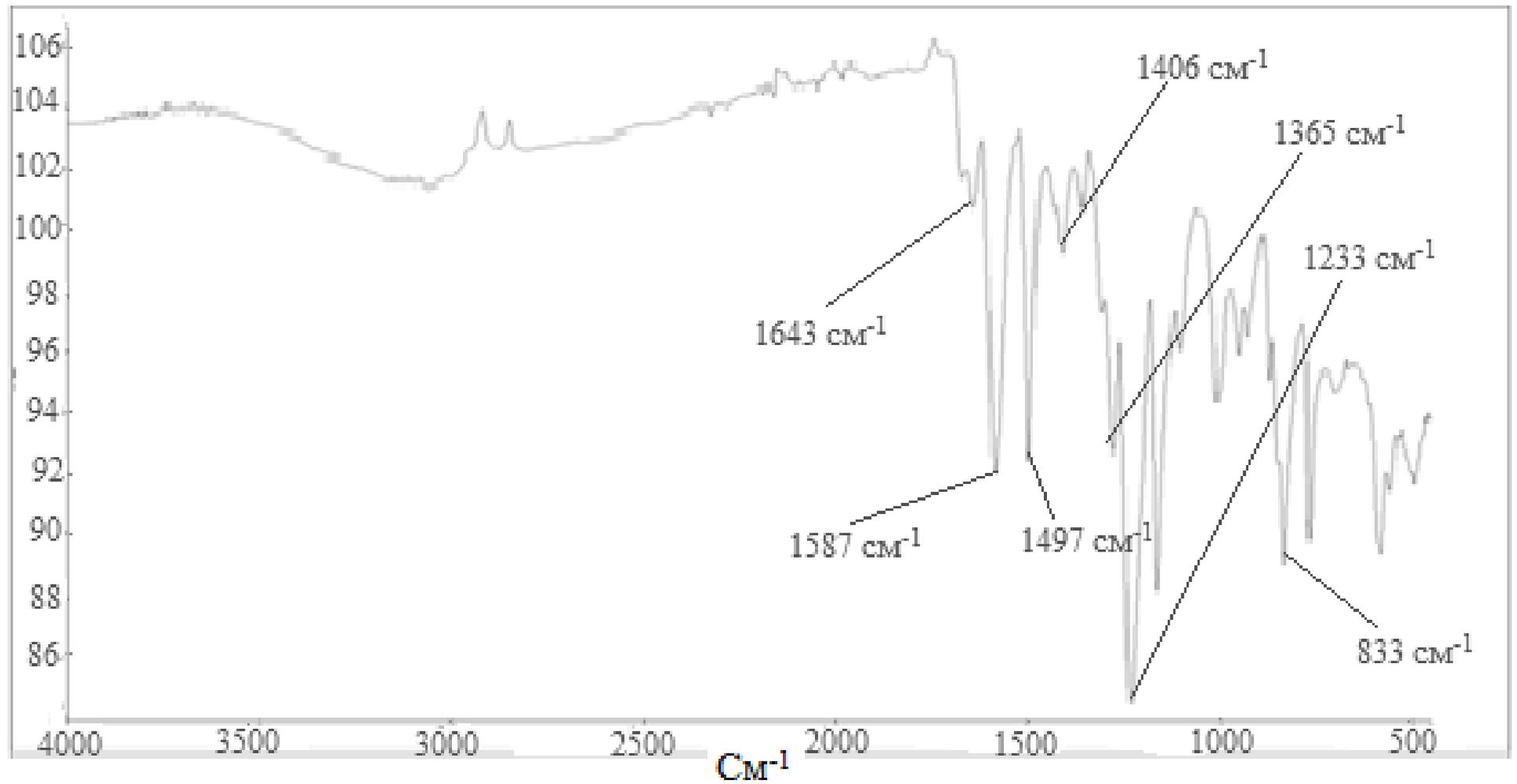


Рисунок 9 – ИК-спектр ПФЭКО-I

Таким образом, при синтезе ПФЭКО-I согласно вышеприведенной схеме наилучшие результаты были достигнуты при концентрации реакционной среды $\approx 0,5$ моль/л (по исходному реагенту - дикетоксиму 4,4'-диацетилдифенилового эфира), время синтеза полимера 6 часов, температура синтеза 165 °С. Реакция проводилась в атмосфере азота. Приведенная вязкость полифениленэфиркетоноксимата в ацетоне $\eta_{\text{пр}} = 0,52$ дл/г. Выход ПФЭКО-I = 98 %.

ПФЭКО-I проявляет хорошую химическую стойкость к воздействию агрессивных сред: H_2SO_4 (10 %), $\text{HCl}_{\text{разб}}$, а также NaOH (10 %) при температуре 20 °С, которая оценивалась в соответствии с ГОСТ 12020-72 по изменению массы образца (количество экстрагируемых веществ). Через сутки потери массы образцов практически не наблюдалось, через месяц потери массы составляли не более 1,5 %.

Характер термомеханической кривой ПФЭКО-I указывает на то, что синтезированный полимер имеет достаточно высокие температуры стеклования 110 °С и течения 250 °С. Термогравиметрический анализ образца полимера, проведенный на воздухе, показал, что область интенсивной потери массы лежит в интервале температур 500-700 °С, коксовый остаток – 50 % (рис.10).

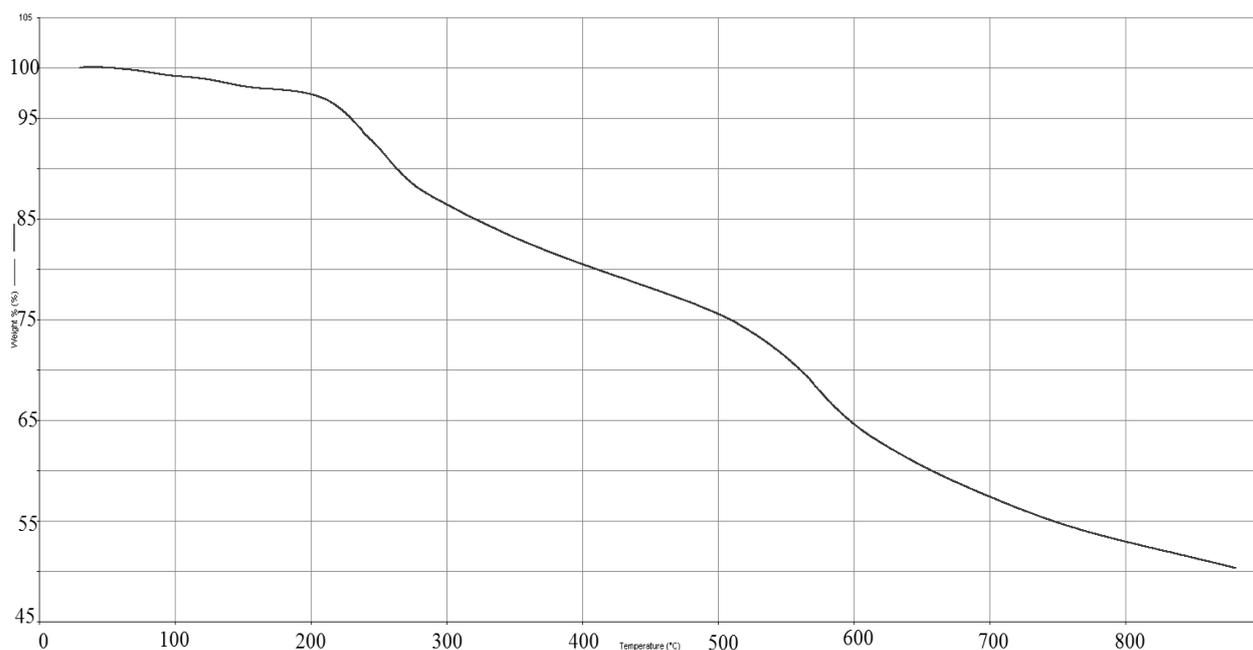


Рисунок 10 – Кривая ТГ ПФЭКО-I

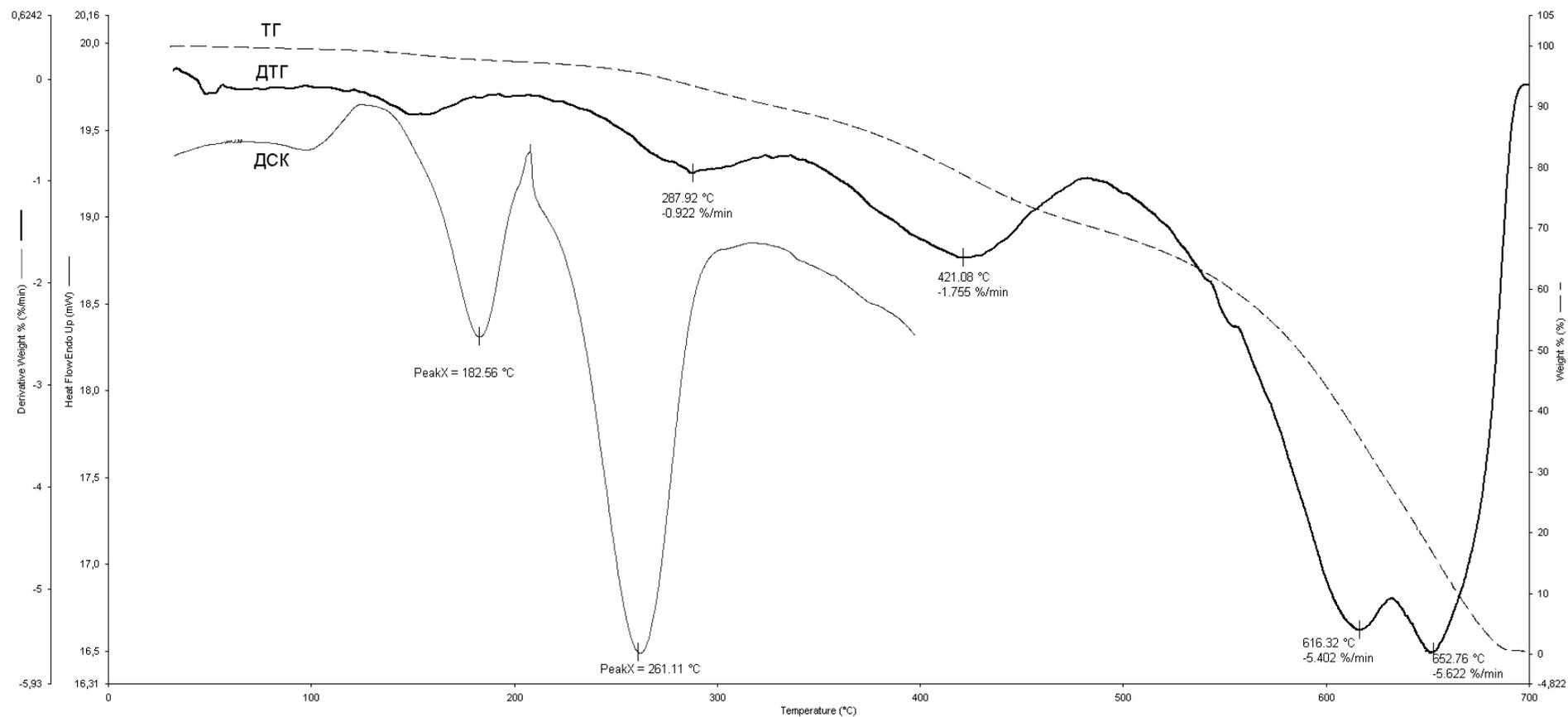


Рисунок 11 – ТГ, ДТГ, ДСК ПФЭКО-II

Синтез полифениленэфиркетонформальоксимата (ПФЭКФО)

Проведен синтез сополимера ПФЭКФО двумя способами:

Первый способ: на основе синтезированного НДКО-I и хлористого метилена. Реакцию проводили в ДМСО согласно схеме 7:

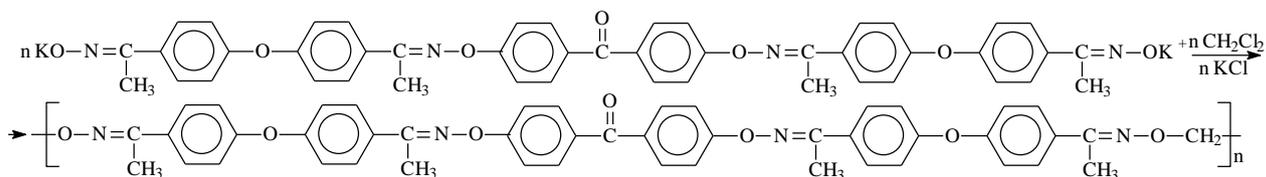


Схема 7 – Схема получения ПФЭКФО

Сополимер содержит регулярно чередующиеся фенильные ядра, кето-группы, простую эфирную связь, оксиматные группы и метиленовый мостик. Выход продукта – 97 % по НДКО-I.

Установлено, что оптимальными условиями его синтеза является температура 80 °С, концентрация НДКО-I 0,5 моль/л, использование катализатора переносчика фаз – тетрабутиламмоний бромид (соотношение НДКО-I : ТБАБ = 5:1 (моль), оптимальное мольное соотношение НДКО-I : хлористый метилен = 1:8 (моль), время синтеза – 6 часов.

Термогравиметрический анализ полимера показал, что при нагревании на воздухе, до 220 °С потери массы не наблюдается, затем в интервале 220–250 °С происходит 20 % потеря массы. При дальнейшем нагревании от 510 °С до 700 °С происходит полная потеря массы.

Полимер растворяется в ацетоне, диметилсульфоксиде, диметилацетамиде, имеет приведенную вязкость $\eta_{\text{пр}} = 0,4-0,6$ дл/г.

Второй способ: на основе синтезированного мономера НДКО-II и 4,4'-дифтордифенилкетона. Реакцию проводили в ДМСО аналогично синтезу ПФЭКО-I по схеме 8:

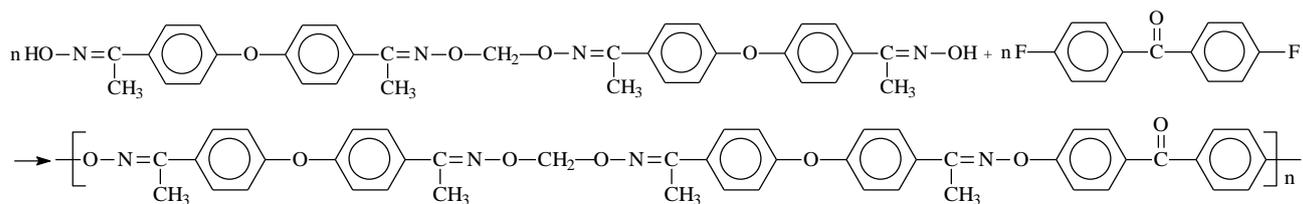


Схема 8 – Схема получения ПФЭКФО



Рисунок 12 – ПФЭКФО, высаженный в воду, и порошок

Синтез полифениленэфиркетонпирролоксимата (ПФЭКПО)

Получен сополимер на основе синтезированного мономера НДКО-1 и 1,4-диэтинилбензола по схеме 9:

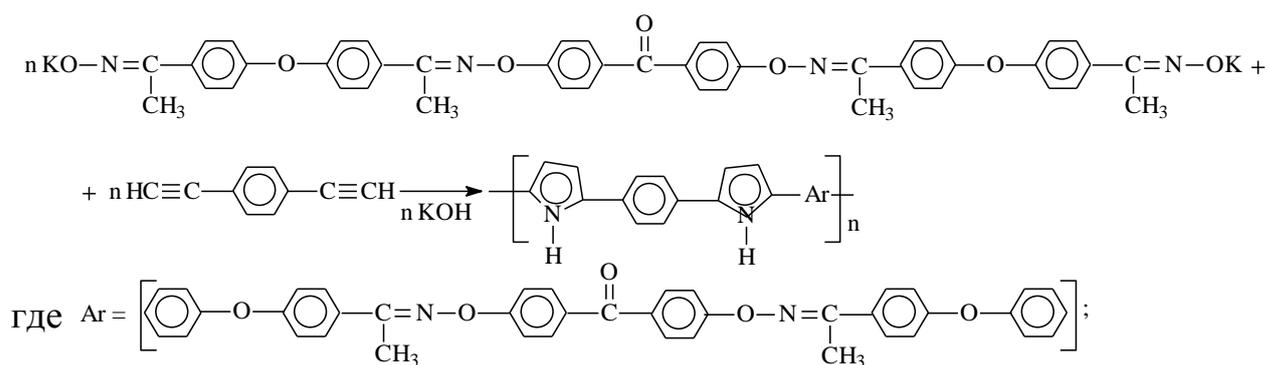


Схема 9 – Схема получения ПФЭКПО



Рисунок 13 – ПФЭКПО, высаженный в воду, и порошок

Реакцию проводили в ДМСО при концентрации мономеров 0,4 моль/л, температура – 120 °С. Сополимер содержит регулярно чередующиеся кето-группы, простую эфирную связь, оксиматные группы и пиррольные циклы. Выход продукта – 94 %. Полимер имеет приведенную вязкость $\eta_{\text{пр}} = 0,47-0,51$ дл/г. Данные термогравиметрического анализа на воздухе образцов полимера показали, что в области 160-200 °С наблюдается уменьшение скорости потери массы с ростом температуры, что можно объяснить термическим структурированием полимера. В области интенсивной потери массы в интервале температур 400 - 600 °С потеря массы составила 30 % от первоначальной (рисунок 14).

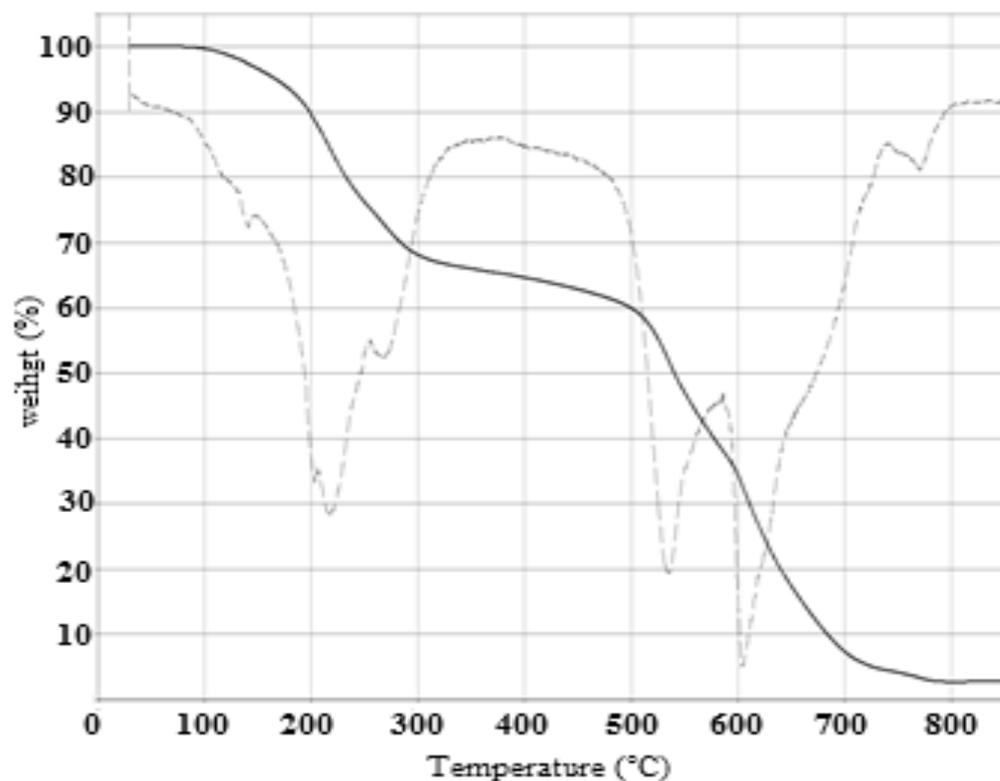


Рисунок 14 – ТГ и ДТГ ПФЭКПО

Строение и состав полученных (со)полимеров подтверждены данными элементного анализа и ИК- спектроскопии, представленными в таблице 6:

Таблица 6 – Данные элементного анализа и ИК-спектроскопии синтезированных (со)полимеров:

Полимер	ν , cm^{-1}	Элементный анализ		
		C, %	H, %	N, %
ПФЭКО-I $\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2$	768,833,1497,1587(-Ph-);	<u>75,54</u>	<u>4,23</u>	<u>6,35</u>
	1365(-CH ₃ sym.);1233(Ph-O-Ph); 1406- 1412(>C=N-O); 1665,1643 (>C=O)	75,32	4,76	6,06
ПФЭКО-II $\text{C}_{57}\text{H}_{44}\text{O}_7\text{N}_2$	768,833,1497,1587(-Ph-);	<u>78,65</u>	<u>5,16</u>	<u>3,34</u>
	1365(-CH ₃ sym.);1233(Ph-O-Ph); 1406- 1412(>C=N-O); 1665,1643 (>C=O);	78,80	5,07	3,23
ПФЭКФО $\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{O}_6\text{N}_4$	1053(-CH ₂ -O-);1235(Ph-O-Ph);	<u>73,05</u>	<u>5,75</u>	<u>8,24</u>
	1647,1675 (>C=O);	72,62	5,48	8,07

	1406–1412(>C=N–O)			
ПФЭКПО C ₅₅ H ₄₄ O ₅ N ₄	721,764,1306,1498,1590(–Pyr–, –Ph–); 1237(Ph–O–Ph); 1647,1675(>C=O); 3400(–NH)	<u>78,14</u> 78,57	<u>4,91</u> 5,24	<u>6,35</u> 6,67

* В числителе – найдено, в знаменателе – вычислено

Таким образом, в найденных нами оптимальных условиях синтезированы полимеры, обладающие новым сочетанием химических фрагментов - арильные радикалы с различными мостиковыми группировками, простая эфирная связь и оксиматные группы. При этом, полученные полимеры и сополимеры обладают высокой тепло-, термо-, хемстойкостью, уникальными физико-химическими характеристиками, а так же растворимостью в ряде органических растворителей, что позволит использовать эти полимеры в качестве суперконструкционных полимерных материалов в различных отраслях промышленного производства.

III.4. Модификация полибутилентерефталата и поливинилхлорида добавками новых полифениленэфиркетоксимата и полифениленэфиркетон-формальоксимата

Исходя из химического строения ПФЭКО и ПФЭКФО-I, нами исследовалась возможность их использования в качестве модифицирующей добавки в композициях полибутилентерефталатом и поливинилхлоридом с целью улучшения эксплуатационных качеств последних. Основой для полимерной композиции являлись полибутилентерефталат марки-901 и поливинилхлорид (ПВХ) марки 40-13А. Получали композиции, содержащие 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 1% модификатора.

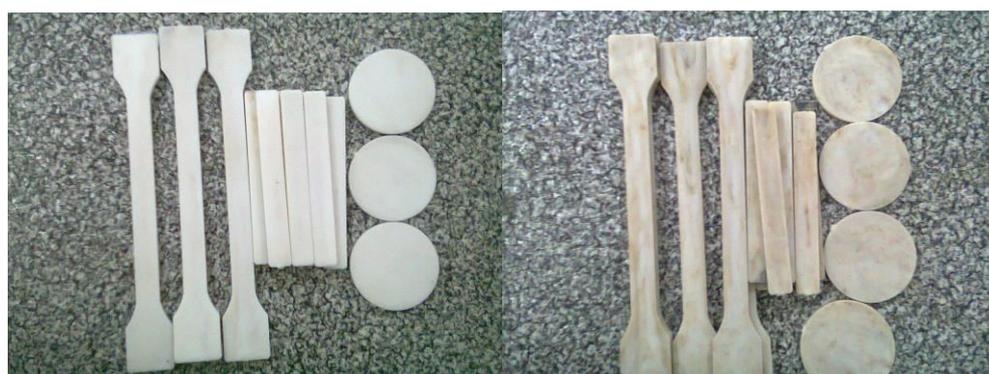
Для всех композиций определяли показатель текучести расплава.

Таблица 7 – ПТР композиций ПБТ-901 и ПВХ-40-13А с модификатором ПФЭКО-І

Композит	ПВХ-40-13А+ ПФЭКО-І						ПБТ+ ПФЭКО-І					
	-	0,05	0,10	0,20	0,50	1,0	-	0,05	0,10	0,20	0,50	1,0
Содержание модификатора,%												
ПТР, г/10мин	8,25	8,12	9,27	8,72	8,08	6,77	7,68	7,83	7,18	5,65	7,30	7,56

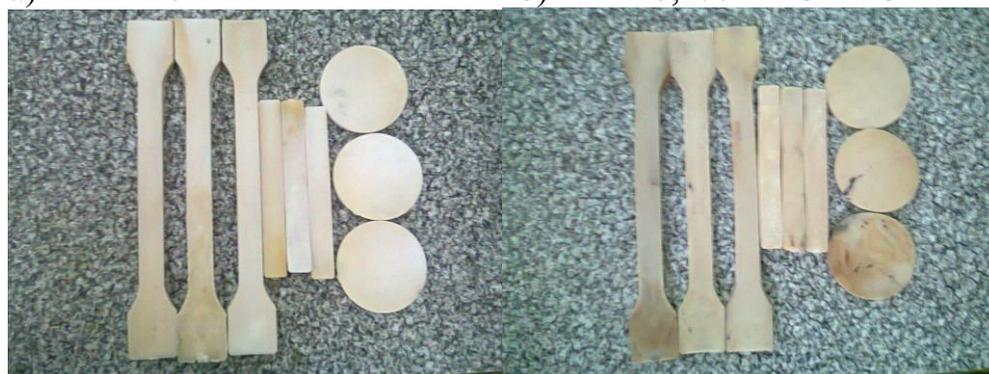
Таблица 8 – ПТР композиций ПБТ-901 и ПВХ-40-13А с модификатором ПФЭКФО

Композит	ПВХ-40-13А+ПФЭКФО						ПБТ-901+ПФЭКФО					
	-	0,05	0,10	0,20	0,50	1,0	-	0,05	0,10	0,20	0,50	1,0
Содержание модификатора,%												
ПТР, г/10мин	8,25	8,26	7,17	6,67	7,13	8,99	7,68	6,71	6,68	6,15	6,23	7,32



а) ПБТ чистый

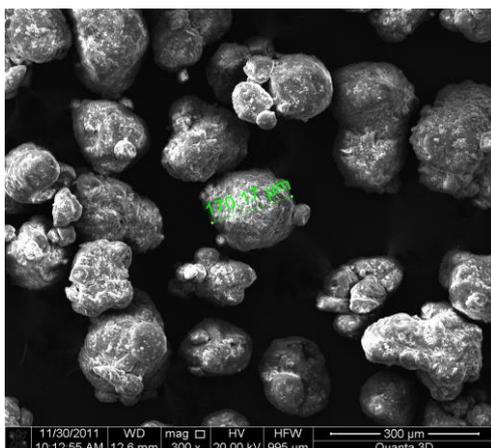
б) ПБТ+0,2% ПФЭКФО



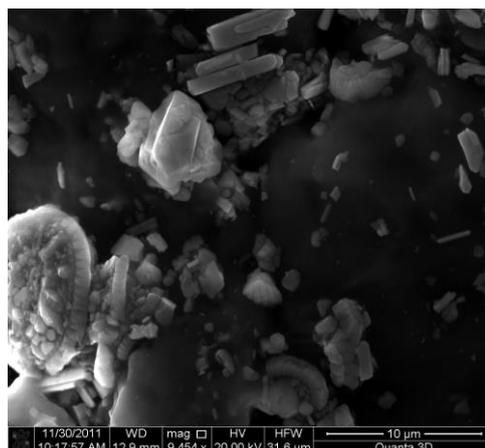
в) ПВХ чистый

г) ПВХ+0,2% ПФЭКФО

Рисунок 15 – Чистые ПБТ и ПВХ (а,в) и композиции (б, г)



а) ПБТ+0,2 % ПФЭКФО



б) ПВХ+0,2 % ПФЭКФО

Рисунок 16 – Сканирующие электронные микрофотографии образцов ПБТ+0,2 % ПФЭКФО (а) и ПВХ+0,2 % ПФЭКФО

Наименьшие значения ПТР имеют композиции ПБТ-901 и ПВХ 40-13А, содержащие 0,2% ПФЭКФО. По всей видимости, это связано с увеличением молярной массы полимера за счет химического взаимодействия молекул ПБТ-901 и ПФЭКФО при данной температуре.

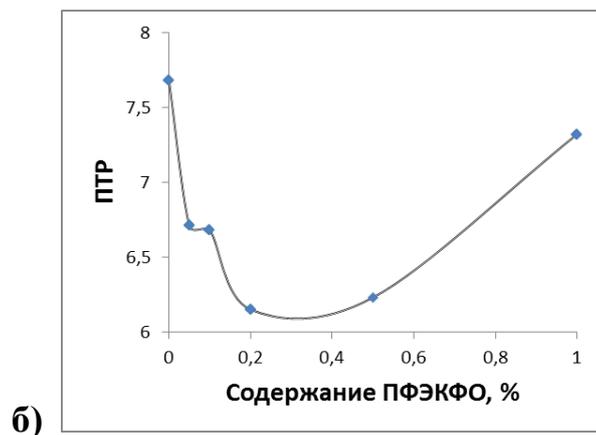
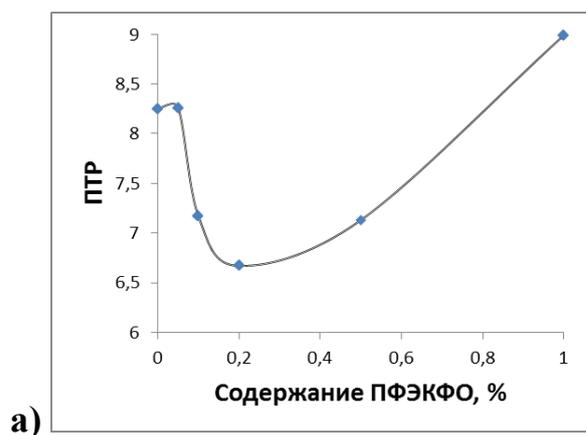


Рисунок 17 – Зависимость ПТР композиций ПВХ-40-13А+ПФЭКФО (а) и ПБТ-901+ПФЭКФО (б) от процентного содержания ПФЭКФО

Для данных композитов, содержащих 0,2 % ПФЭКФО, были исследованы основные физико-механические свойства, такие, как предел текучести и

модуль упругости при растяжении, модуль упругости при изгибе, твердость по Шору, ударная вязкость по Изоду, прочность при разрыве, скорость горения.

Для композита ПБТ-901 с 0,2 % ПФЭКФО в 2 раза увеличивается модуль упругости при растяжении, а ударная вязкость по Изоду без надреза уменьшается в 2 раза. Было установлено, что при сохранении основных физико-механических свойств, присущих этой марке полимера, резко возрастает устойчивость ПБТ-901 к горению: скорость горения образца композита 65 мм/мин, тогда как не модифицированного образца ПБТ-901 – 114 мм/мин.

Результаты исследований представлены ниже в таблице 9.

Таблица 9 – Основные физико-механические свойства полученных композитов

Составы	ПБТ-901	ПБТ-901 + 0,2 % ПФЭКФО	ПВХ-40-13А	ПВХ-40-13А + 0,2 % ПФЭКФО
Скорость горения, мм/мин	114	65	-	-
Модуль упругости при изгибе, Мпа	82	83	30	34
Модуль упругости при растяжении, Мпа (1мм/мин)	27	65	36	42
Модуль упругости при растяжении, Мпа (10мм/мин)	35	70	40	45
Предел текучести, Мпа	54	50	15	16
Прочность при разрыве, Мпа	48	36	16	17
Твердость по Шору, Д (1 секунда измерения)	73	71	34	35
Твердость по Шору, Д (15 секунда измерения)	76	75	52	58
Ударная вязкость по Изоду без надреза, кДж/м ²	29,43	18,75	-	-

Таким образом, по комплексу положительного воздействия на ПБТ ПФЭКФО в малых количествах (0,2 % масс.) может выступать в качестве химически модифицирующей добавки

Выводы:

1. Впервые на основе ароматического калиевого диоксимата 4,4'-диацетилдифенилового эфира, 1,4-диэтинилбензола, хлористого метилена, 4,4'-дихлордифенилкетона, 4,4'-дифтордифенилкетона, взятых в рассчитанных мольных соотношениях, в апротонном диполярном растворителе диметилсульфоксиде синтезированы новые бифункциональные соединения со степенью конденсации $n = 2$, а также реакцией неравновесной высокотемпературной (поли)конденсации получены новые полимеры и сополимеры на их основе, которые обладают новым сочетанием химических фрагментов в их составе (фенильные радикалы – простая эфирная связь – оксиматные группы - пиррольные циклы).
2. Найдены оптимальные условия проведения и изучены основные закономерности синтеза новых полигетероариленов: температурные режимы, концентрация исходных реагентов, время проведения синтеза.
3. Методами элементного анализа, ИК- и ЯМР- ^1H -спектроскопии доказано строение полученных новых мономеров и (со)полигетероариленов.
4. Исследованы основные свойства полученных полигетероариленов: растворимость в органических растворителях, вязкость, химическая стойкость, термомеханические характеристики, а также проведен их термический анализ (ТГ, ДТГ, ДСК).
5. Полученные результаты показали, что синтезированные полимеры обладают хорошей растворимостью, высокой химической и термической стойкостью, а также большим коксовым остатком.
6. Показана возможность использования синтезированных полимеров в качестве модифицирующих добавок в композитах с полибутилентерефталатом и поливинилхлоридом, с целью улучшения эксплуатационных качеств изделий из них.

Список использованной литературы

1. Роговин, З.А. Новые поликонденсационные полимеры: учебное пособие / З.А. Роговин, П.М. Валецкий – Под ред. – М.: Мир, 1969. – 295 с.
2. McGrail, P.T. Polyaromatics: J. Polym. Int. / P.T. McGrail – 1996. – v. 41, № 2. – P.103- 121.
3. Коршак, В.В. Неравновесная поликонденсация / В.В. Коршак, С.В. Виноградова – М.: Наука, 1972. – 695 с.
4. Михалева, А. И. Оксимы как реагенты / А. И. Михалева, А.Б. Зайцев, Б.А. Трофимов // Успехи химии. – 2006. – Т. 75. – № 9. С. 884 –912.
5. Зайцев, А. Б. Оксимы кетостероидов в реакции Трофимова: стероидопиррольные структуры / А. Б. Зайцев, А. М. Васильцов, Е. Ю. Шмидт, А. И. Михалева, А. В. Афонин, Л. Н. Ильичева // Журнал органической химии. – 2003. – Т. 39. – № 10. – С. 1479 – 1483
6. Абеле, Э. Оксимы пятичленных гетероциклических соединений с тремя и четырьмя гетероатомами пятичленных гетероциклических синтез производных, реакции и биологическая активность (обзор) / Э. Абеле, Р. Абеле, Э. Лукевиц // Химия гетероциклических соединений. – 2008. – № 7. – С. 963 – 990.
7. Nay, A.S. Olygomers and polymers of Polyethers and Poleformals / A.S. Nay, F.J. Williams, H.M. Relles, B.M. Boulette // J. Macromol. Sci, 1984, v.21A, № 8-9, p.1065-1079
8. Rao, V. Lakshmana. Polyether Ketones / V. Rao // J.M.S. – Rev. Macromol. Chem. Phys., C35(4), 1995. - 661-712 p.
9. Шаов, А.Х. Ароматические полиэфиркетоны и полиэфирэфиркетоны / А.Х. Шаов, А.М. Хараев, А.К. Микитаев, А.З. Карданов, З.С. Хасбулатова // Пласт. массы, 1990, №1, с.14-17
10. Патент 2063404 РФ. МКИ С 08 G 65/40. Способ получения ароматических полиэфиров / Л.М. Болотина, В.П. Чеботарев. (РФ), № 94008257/04; Заявл. 10.03.94; Оpubл.10.07.96, Бюлл. № 19.

11. Патент 3069386, США. CL 260-49. Thermoplastic aromatic polyformal resins and process for preparing same. / R.I. Barclay. Заявл.04.02.59; Опубл.18.12.62, РЖХ 18С209П, 1964.
12. Williams, F.J. The synthesis of aromatic polyformals: "New Monomers and Polym. Proc. Symp. Kansas City Miss. Johnson 13-15 Sept.1982." / F.J. Williams, A.S. Hay, H.M. Relles, J.S. Carnahan, P.E. Donahue, G.R. Loucks, B.M. Boulette, D.S. – New York. London. – 1984. – P.67-101. Опубл. В РЖХим. 1984. 23С451.
13. Hay, A.S. Synthesis of polyformal of bisphenol A. / A.S. Hay, F.J. Williams, H.M. Relles, B.M. Boulette, P.E. Donahue, D.S. Johnson J. – Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed. –1983. – v.21, №6. – P. 449-457.
14. Мусаев, Ю.И. Особенности синтеза и механизмы реакций получения полиарилатов, простых ароматических полиэфиров и полипирролов в неводных средах: докт. дисс. / Мусаев Юрий Исрафилович – Нальчик, 2004.
15. Johnson, R.N. Poly (aryl Ethers) by Nucleophilic Aromatic Substitution. I. Synthesis and properties. / R.N. Johnson, A.G. Farnham, R.A. Clendinning, W.F. Hale, C.N. Merriam // J. Polym. Sci. – 1967. – part A-1, v.5 . – P. 2375 - 2393
16. Johnson, R.N. Poly (aryl Ethers) by Nucleophilic Aromatic Substitution. III. Hydrolytic Side Reactions. / R.N. Johnson, A.G. Farnham // J. Polym. Sci. – 1967. – part A-1, v.5 – P. 2415 - 2427
17. Шмидт, Е.Ю. Реакции кетоксимов с ацетиленом: новые аспекты химии О-винилоксимов, пирролов и N-винилпирролов: дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.03/ Шмидт Е.Ю. – Иркутск, 2005. – 315 с.
18. Зорина, Н.В. Дипирролы из диксимов и ацетилена: дис. ... канд.хим.наук/ Зорина Н.В. – Иркутск, 2006. – 117 с.
19. Симоненко, Д.Е. Изучение стереоспецифичности химических сдвигов в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C оксимов и алкенилпирролов: дис. ... канд.хим.наук: 02.00.03/ Симоненко Д.Е. – Иркутск, 2011. – 153 с.

20. Schulze, S.R. Addit. and Condens. Polym. Processes / S.R. Schulze, A.L. Baron // – Washington, D.C., 1969. – 692p.
21. Rose, J.B. In Recent Advances in Mechanistic and Synthetic Aspects of Polymerization; Fontanille, M.Guyot, A.,Eds. / J.B. Rose // D.Reidel Publishing Co.: Boston,1987, P.207.
22. Патент 4332964 A1, Германия. МКИ C08 G 65/40. Verfahren zur Herstellung von aromatischen Polyetherketonen / U. Hoffmann, M. Klapper, K. Müllen; Заявл.28.09.93; Оpubл.28.04.94.
23. Rose, J.B. Preparation and properties of poly (arylene ether sulfones) / J.B. Rose // Polymer, 1974, v.15, №7, p.456-465
24. Бюллер, К.У. Тепло- и термостойкие полимеры: учебное пособие / К.У. Бюллер. – М.: Химия, 1984. – 1056 с.
25. Аскадский, А.А. Структура и свойства термостойких полимеров: учебное пособие / А.А. Аскадский. – М.: Химия, 1981. – 320 с.
26. Hay, A.S. Synthesis of new aromatic polyformals. / A.S Hay, F.J. Williams, G.M. Loucks, H.M. Relles, B.M. Boulette, P.E. Donahue, D.S Johnson // Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1982, v.23, № 2, p.117-118
27. Патент 4340696, США. C08 G 65/48. CL Formal-coupled polyphenylene oxides. / D.M. White, G.R. Loucks. № 222409; Заявл. 05.01.81; Оpubл.20.07.82; РЖХ 8С589П, 1983
28. Заявка № 60 – 108527, Япония. МКИ С 08 G 65/40. Новый полиформаль и способ его получения. / Мацуо Сигэру.; приор. № 58-214182; Заявл. 16.11.83; Оpubл. 13.06.85; РЖХим. 9С 482П., 1986.
29. Моррисон, Р. Органическая химия: учебное пособие / Р. Моррисон, Р. Бойд – М.: Мир, 1974. – 1132 с.
30. Патент 776564, СССР. МКИ C08 L 65/40. Способ получения ароматических полиформалей. / А.С. Хэй (Канада) № 2531953/05; Заявл.26.10.77; Оpubл.30.10.80, Бюлл. № 40.

31. Патент 4395537, США, МКИ С 08 G 65/40. Polyether resin and method of manufacturing the same. / Yonezawa Kazuya, Asada Masahiro, Matsuura Miyuki; приор. 5.09.80 №55-123659, Япония; Заявл. 25.08.81, Опубл. 26.07.83.; РЖХим. 6С 422П., 1984.
32. Заявка №1 – 149826, Япония, МКИ⁴ С 08F 236/10. Сополимеры на основе диенов и их получение. / Фусаме Хироси, Акамацу Маситэру; приор. № 63 – 1266396; заявл. 24.05.88; опубл. 30.11.89; РЖХим. 23С549П, 1990.
33. Шапошникова, В.В. Закономерности реакции 4,4' – дифторбензофенеона с калиевым дифенолятом 2,2-бис(4-гидрокси-фенил)пропана / В.В. Шапошникова, С.Н. Салазкин, В.А. Сергеев, И.В. Благодатских, Л.В. Дубровина, А.А. Сакунц, С.-С.А. Павлова // Изв. АН, сер. хим. 1996, № 10, с.2526 – 2530
34. Патент 1 586 972, Великобритания, МКИ С 08 G 65/40. Production of aromatic polyethers. – № 4009/77; Заявл. 01.02.77; Опубл. 23.03.81.
35. Патент 2 043 370, РФ. МКИ С 08 G 75/23. Способ получения ароматических полиэфирсульфонов и сополиэфирсульфонкетонов. / В.В. Тарасов, А.Л. Наркон, Н.Ф. Сопова № 93003367/05; Заявл. 19.01.93; Опубл. 10.09.95, Бюлл. № 25.
36. Виноградова, С.В. Ароматические простые полиэфиры кардового типа / С.В. Виноградова, В.В. Коршак, С.Н. Салазкин, А.А. Кульков // Высокомолекуляр. соед. – 1972. - Т. 14А, № 12. С. 2545-2552.
37. Патент № 4 656 208, США. МКИ С08 L 63/00. Thermosetting epoxy resin compositions and thermosets therefrom. / Sung G.Chu, Jabloner H, Swetlin B.J. Publ. 07.04.87.
38. Патент № 4 789 722, США. МКИ С08 G 65/40. Polyarylene Polyether made using mixed base system / Jabloner H., Nguyen T.T ; Publ. 06.12.88.
39. Европейский патент № 0 199 606. МКИ С08 G 59/38. Epoxy resin composition / Takagishi Hisao, Kamio Kunimasa, Nakamura Hiroshi, Shiomi Yutaka, Okuno Kohichi; Publ. 29.10.86, Bull. 86/44.

40. Bulai, A. Kh. Kinetics of polysulfone synthesis: nuclear magnetic resonance spectroscopy and rheological investigation / A.Kh. Bulai, V.N. Klyuchnikov, Ya. G. Urman, I.Ya. Slonim, L.M. Bolotina, V.A. Kozhina, M.H. Golder, S.G. Kulichikhin, V.P. Beghishev, A. Ya. Malkin / Polymer. – 1987. – V.28, №8. - P. 1349.
41. Европейский патент № 0 113 112, МКИ C08 G 65/40. Use of an aromatic amorphous thermoplastic polymer. / R.A. Clendening, L.M. Maresca, M. Matzner, T.H. Schwab; Publ.11.07.84 Bull.84/28
42. Заявка № 19907605, Германия. Способ получения полиэфиров и полисульфонов / K. Reuter, C.-L. Schultz. U. Wollborn, H. Pudleiner –VerFahren Zur Herstellung von Polyether block-copolysulfonen.
43. Общая органическая химия / Под ред. акад. Кочеткова Н.К. т. 2. Кислородсодержащие соединения – М., Химия, 1982. – 380 с.
44. Percec, V. Phase-transfercatalysis. Functional Polymers and secuential copolymers by phase-transfercatalysis. 5. Synthesis and characterization of polyformals of aromatic polyethersulfones. / V.Percec, B.C. Auman // Polym. Bull. – 1983. – v.10, №38. – P.358-390
- 45.Высокомолекулярные соединения / Либина, Никитская, Антунин и др. – 1982. №22. – С. 934.
46. Коршак, В.В. Неравновесная поликонденсация: учебное пособие / В.В. Коршак, С.В. Виноградова. – М.: Наука, 1972. – 695 с.
47. Салазкин, С.Н. Влияние изомерии дифторбензофенона на синтез и свойства полиариленэфиркетонов / С.Н. Салазкин, В.В. Шапошникова, К.И. Донецкий, Г.В. Горшков, И.В. Благодатских, Л.В. Дубровина, А.А. Сакунц, П.В. Петровский, Л.И. Комарова, М.М. Генина, А.С. Ткаченко, А.А. Аскадский, К.А. Бычко, В.В. Казанцева // Известия АН, сер. хим., 2001, №7, 1152 – 1156 с.

48. Патент 3069386, США. CL 260-49. Thermoplastic aromatic polyformal resins and process for preparing same./Barclay R.I. Заявл.04.02.59; Оpubл.18.12.62, РЖХ 18С209П, 1964.
49. Власов, В.М. Основность и нуклеофильность арилсодержащих N- анионов. / В.М. Власов, И.А Оськин // Ж.Ор.х- 2002.- Т.38, № 12.- С. 1767-1780.
50. Сайкс, П. Механизмы реакций в органической химии / П. Сайкс – М.: Химия, 1991. – 447 с.
51. Кери, Ф. Углубленный курс органической химии / Ф.Кери, Р. Сандберг – Т.2, М.. Химия, 1981, с.455
52. Заявка № 57-179221, Япония. МКИ С 08 G 68/40. Способ получения высокомолекулярных простых полиэфиров. / Йонэдзава Кадзуя, Асада Масахиро, Исидзу Дзюньити, Хигали Миюки.; заявл. 28.04.81; опубл. 04.11.82; РЖХим. 19С491П,1983
53. Williams, F.J. The synthesis of aromatic polyformals. / F.J.Williams, A.S Hay, H.M. Relles, J.S. Carnahan, P.E. Donahue, G.R. Loucks, B.M. Boulette, D.S. Johnson // “New Monomers and Polym. Proc. Symp. Kansas City Miss. 13-15 Sept.1982.” - New York. London. – 1984. – P.67-101. // РЖХим. –1984.- 23С 451.
54. Шульц, И. Поликонденсационные процессы. /И. Шульц, Дж. Байрон – М., 1978
55. Заявка № 286226, СССР. МКИ С08 G 17/06 Способ получения полиэфиров. / В.В. Коршак, С.В. Виноградова, В.А. Васнев, Т.И. Митайшвили – (РФ), № 1293355/23-5; Заявл.30.12.68; Оpubл.10.11.70, Бюлл. № 34
56. Коршак, В.В. Константы кислотности некоторых бисфенолов. / В.В. Коршак, А.П. Крешков, С.В.Виноградова, Н.Ш. Алдарова, В.А. Васнев, Е.И. Баранов, М.В. Славгородская, А.И. Тарасов, Т.И. Митайшвили // Реакц. способн. орг. соедин.- 1970.- Т.7, № 2 (24).- С. 286-293.

57. Заявка № 57-47328, Япония МКИ С 08С 65/40. Новый простой полиэфир и способ его получения. / Йонэдзава Кадзуя, Асада Масахиро, Мацуура Миюки; заявл. 05.09.80; опубл. 18.03.82; РЖХим 19С492П, 1983.
58. Заявка № 3-237130, Япония. МКИ⁵ С 08G 65/40. Простые полиэферы, способ их получения и оптические материалы на их основе. / Тагова Фусафуми; заявл. 15.02.90; опубл. 23.10.91; РЖХим. 18С209П, 1993.
59. Заявка № 60 – 108527, Япония. МКИ С 08 G 65/40. Новый полиформаль и способ его получения. / Мацуо Сигэру.; приор. № 58-214182; Заявл. 16.11.83; Опубл. 13.06.85; РЖХим. 9С 482П., 1986.
60. Заявка № 63-191828, Япония. МКИ С 08G 65/40. Способ получения полиформалей. / Сигэмацу Кадзуеси, Сиромидзу Сигэнори; заявл. 04.02.87; опубл. 09.08.88; РЖХим. 17С393П, 1989.
61. Заявка № 3-221523, Япония. МКИ С 08G 65/40. Полиформали, способ их получения и оптические материалы на их основе. / Тагова Фусафуми, Сигэмацу Кадзуеси; заявл. 29.01.90; опубл. 03.09.91; РЖХим. 13С273П, 1993.
62. Аскадский, А.А. Структура и свойства теплостойких полимеров / А.А. Аскадский – М.: Химия, 1981.- 320 с.
63. Виноградова, С.В. Кардовые полигетероарилены. Синтез, свойства и своеобразие / С.В. Виноградова, В.А. Васнев, Я.С. Выгодский // Успехи химии. - 1996. Т. 65.С. 266
64. Виноградова, С.В. Поликонденсационные процессы и полимеры / С.В. Виноградова, В.А. Васнев – М.: Наука, 2000.- 372 с.
65. Чигвинцева, О.П. Основные методы синтеза и свойства ароматических полиэфиров / О.П. Чигвинцева, А.Г. Леви, А.И. Леви – Черкассы. 1997. – Деп. в ОНИИТЭХим. № 66 хи-97.
66. Моисеев, Ю.В. Химическая стойкость полимеров в агрессивных средах / Ю.В. Моисеев, Г.Е. Заиков – М.: Химия, 1979. – 262 с.

- 67.Виноградова, С.В. Технология пластических масс / С.В. Виноградова – М.: Химия, 1985. С. 344.
- 68.Заявка №1153718, Япония, МПК⁴ С 08 G 63/60. Получение ароматического сополиэфира. / Суэнага Юсаку, Исикава Томохиро, Кондо Йодзо Торэ к. к.. N 62-312185; Заявл. 11.12.87; Оpubл. 15.6.89.
- 69.Заявка № 1 – 263113, Япония МКИ⁴ С 08 G 63/60 Ароматический полиэфир и его получение./ Кидай Осаму, Камада Хироси, Сакай Хидэко; приор. № 63-91143; заявл. 13.04.88; опубл. 191089; РЖХим. 23С600П, 1990.
- 70.Muhlhaupt, R. Die Zukunft der Polymeren / R. Muhlhaupt // Будущее полимеров. – Plastverarbeiter, 45, №12, 1994, с.96-98, 100,102
- 71.Борукаев, Т.А. Стабилизация и модификация полибутилентерефталатов различными добавками / Т.А. Борукаев, Н.И. Машуков, А.Ж. Микитаев // Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 2002.- 80 с.
- 72.Патент 2202573 РФ. Полимерная композиция. / Т.А. Борукаев, Н.И. Машуков, А.К. Микитаев, Л.И. Китиева.
73. Бюхнер, К.У. Тепло- и термостойкие полимеры. / К.У. Бюхнер, под ред. Я.С.Выгодского. – М.: Химия, 1982.-1056с.
- 74.Гвоздев, Д.В. Повышение устойчивости полибутилентерефталата к термическим воздействиям / Д.В. Гвоздев, А.Б. Блюменфельд, Е.В. Калугина и др. // Производство и переработка пластмасс и синтетических смол. – М.: НИИТЭХИМ.-1990.№2.-С.12-15.
- 75.Блюменфельд, А.Б. Проблемы термостабильности и стабилизации гетероцепных полимеров / А.Б. Блюменфельд, И.И. Левантовская, Н.Г. Анненкова // В сб. «Итоги науки и техники. Химия и технология ВМС».-М.: ВИНТИ, 1985. Т.20.-С.143-168.
- 76.Гвоздев, Д.В. Полибутилентерефталат с повышенной устойчивостью к термическим воздействиям. / Д.В. Гвоздев, А.Б. Блюменфельд, М.Л. Кацевман // Полимерные материалы и их исследования. – Каунас, 1988. №18. – С.29.

77. Аскадский, А.А., Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров / А.А. Аскадский, Ю.И. Матвеев – М.: Химия. –1983, 248 с.
78. Мусаев, Ю.И. Синтез и некоторые свойства новых гидроксилсодержащих ароматических мономеров/ Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева, В.А. Квашин, А.Б. Жекамухов, Р.Б. Фотов // Материалы II-й международной науч.-практ. конф. «Фундаментальные и прикладные исследования в системе образования». - Тамбов, 2004. – с. 97-100.
79. Мусаев, Ю.И. Зависимость реакционной способности бисфенолов от химического строения при синтезе полиарилатов и полисульфонов неравновесной высокотемпературной поликонденсацией: канд. дисс. / Мусаев Юрий Ибрафилович – М., 1973.
80. Патент 2223977, РФ. МКИ С 08 G 65/40. Полиформали и полиэфирформали и способ их получения / Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева, А.К. Микитаев, О.С. Хамукова № 2002125309/04; Заявл. 23.09.02.
81. Темираев, К. Б. Синтез и свойства полиэфиров, полиформалей и блоксополиэфиров на их основе: докт. дисс. / К.Б. Темираев. – Нальчик, 2000.
82. Тейтельбаум, Б.Я. Термомеханический анализ полимеров / Б.Я. Тейтельбаум – М., Наука, 1979., с.234.
83. Виноградова, С.В. Поликонденсационные процессы и полимеры / С.В. Виноградова, В.А. Васнев – М.: Наука, 2000.- 372 с.
84. Заявка на патентное изобретение РФ. Полимерная композиция. / Ю.И. Мусаев, Н.И. Машуков, Э.Б. Мусаева, М.А. Микитаев, В.А. Квашин № 20044107019 от 09.03.04.
85. Лабораторная техника органической химии / Под ред. Б.М. Кейла. – М.: Мир, 1966 – 751 с.
86. Райхард, К. Растворители и эффекты среды в органической химии / К. Райхард – М.: Мир, 1991. – 763 с.
87. Сменникова, С.У. Руководство по приготовлению титрованных растворов / С.У. Сменникова, Ю.М. Киселева – М.: 1978.

- 88.Потехина, А.А. Справочник: Свойства органических соединений / А.А. Потехина – Л.: Химия, 1984.
- 89.Птицина, О.А. и др. Лабораторные работы по органическому синтезу / О.А.Птицына – М.: Просвещение. -1979.
- 90.Поликонденсация в присутствии макромолекулярных матриц - новое направление в синтезе и дизайне конденсационных полимеров / В. А. Васнев, В. Ю. Войтекунас, И. И. Дубовик, Г. Д. Маркова, В. В. Истратов // Отчет о НИР № 97-03-32777 (Российский фонд фундаментальных исследований)
- 91.Органикум: Практикум по органической химии – М.: Мир, 1979.
- 92.Рабинович, В.А. Краткий химический справочник / В.А. Рабинович, З.Я. Хавин – Л.: Химия, 1978. – 392 с.
- 93.Perrin, D.D. Purification of Laboratory Chemicals, Pergamon Press / D.D. Perrin, W.L.F. Armarego, D.R. Perrin // Oxford – New York- Toronto- Sydney- Paris- Frankfurt, 1988.
- 94.Агрономов, А.С. Лабораторные работы в органическом практикуме / А.С. Агрономов, Ю.С. Шабаров – М.: Химия, 1974. – 375 с.
- 95.Рабек, Я. Экспериментальные методы в химии полимеров / Я. Рабек – т.2– М.: Мир, 1983. – 479 с.
- 96.Голодников, Г. В. Практикум по органическому синтезу / Г. В.Голодников, Т. В. Мандельштам // – Л.: ЛГУ, 1976. – 376 с.
97. Гордон, А. Спутник химика / А. Гордон, Р. Форд – М.: Мир, 1976. – 541 с.
98. Русанов, А.Л. Синтез гетероцепных и циклоцепных конденсационных полимеров в новых реакционных средах / А.Л. Русанов, Л.Г. Комарова // Высокмолекулярные соединения. 2005. Т. 47. № 10. С. 1899-1920.
99. Иржак, В.И. Топологическая структура и релаксационные свойства разветвленных полимеров / В.И. Иржак // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 10. С. 1018-1034.

100. Королев, Г.В. Синтез, свойства и практическое применение гиперразветвленных полимеров / Г.В. Королев, М.Л. Бубнова // Высокомолекулярные соединения. 2007. Т. 49. № 7. С. 1357-1388.
101. Кумыков, Р.М. Простые ароматические полиэфиры и полиэфиркетоны на основе динитропроизводных хлораля / Р.М. Кумыков, Е.Г. Булычева, А.К. Иттиев, А.К. Микитаев, А.Л. Русланов // Пластические массы. 2008. № 3. С. 22-24.
102. Кумыков, Р.М. Простые ароматические полиэфиры и полиэфиркетоны на основе динитропроизводных хлораля / Р.М. Кумыков, А.К. Вологиров, А.Л. Русланов // Современные наукоемкие технологии. 2005. № 3. С. 36-38.
103. Русанов, А.Л. Термо- и терлостойкие ароматические простые полиэфиры на основе гетероциклических бисфенолов / А.Л. Русанов, Н.М. Беломоина // Высокомолекулярные соединения. 2009. Т. 51. № 7. С. 1346-1385.
104. Хараев, А.М. Полиэфиркетоны: синтез, структура, свойства, применение / А.М. Хараев, Р.Ч. Бажева // Пластические массы. 2013. № 8. С. 13-19.
105. Полиформали и полиэфирформали и способ их получения. РЖ 19С. Химия высокомолекулярных соединений. 2005. № 5.
106. Патент 2388768 РФ. Способ получения полиэфиркетонов / Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева, А.К. Микитаев, В.А. Квашин, Ф.К. Казанчева; 29.07.2008.
107. Гашаева, Ф.А., Кинетика реакции взаимодействия динатриевой соли 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана с 4,4'-дихлордифенилсульфоном, 4,4'-дихлордифенилкетонем, 1,1-дихлор-2,2-ди-(4-оксифенил)этенем / Ф.А. Гашаева, Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева, Ф.К. Казанчева, Р.Ч. Бажева // Материалы IV Международной научно-практической конференции.- Нальчик.2008.-С. 94-96
108. Гашаева, Ф.А. Полимеры, содержащие в основной цепи пиррольные фрагменты / Ф.А. Гашаева, Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева, М.М. Бегретов // Материалы I заочной Республиканской научно-практической конференции аспирантов, соискателей, молодых ученых и специалистов «Исследова-

- тельский потенциал молодых ученых- взгляд в будущее».- Нальчик. 2010. - С.34-37
109. Гашаева, Ф.А. Синтез полипирролов реакцией полигетероциклизации. / Ф.А Гашаева, В.А. Квашин // Материалы Международной научной конференции – «Перспектива-2010» .-Том IV.- Нальчик.2010.-С.196-198
110. Мусаев, Ю.И. Влияние природы галогена в дигалогенбензофеноне на скорость реакции при синтезе ароматических полиэфиркетонов / Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева, А.М. Хараев, Ф.А Гашаева, Ф.К. Казанчева// Материалы V Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы».- Нальчик.2009-С.147
111. Мусаев, Ю.И. Роль реакций образования гомо- гетерокоординационных связей при синтезе полимеров в диметилсульфоксиде с участием супернуклеофилов. / Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева, Ф.А Гашаева // Известия Кабардино-Балкарского научного центра РАН.-№3(41)2011.-С.234-241
112. Мусаев, Ю.И. Синтез и свойства новых полиформальдоксиматов. / Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева, В.А. Квашин, Ф.А Гашаева, К.Р. Кожемова, М.О. Балаева, З.Р. Миляева // Известия КБГУ.- Том 2.-2012.-С.118-121
113. Мусаев, Ю.И. Новые ароматические полимеры карбо - и гетероциклического строения и их композиты с полиалкилентерефталатами. / Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева, В.А. Квашин, Ф.А Гашаева, К.Р. Кожемова, О.Б. Леднев // Известия КБГУ.- Том 2.- 2012.- С.12-13
114. Квашин, В.А. Получение и свойства полиэфирсульфоноксимата, полифениленэфиркетонноксимата. / В.А. Квашин, Ф.А Гашаева, К.Р. Кожемова, З.Р. Миляева, М.О. Балаева // Материалы международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Перспектива-2012». Нальчик.2012.-С.360-364
115. Мусаев, Ю.И. Полифениленэфиркетонноксимат и способ его получения. / Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева, Ф.А Гашаева, К.Р. Кожемова // Материалы

- международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Перспектива-2011». Нальчик. 2011.- С.129-131
116. Мусаев, Ю.И. Новые полимеры на основе 4,4'-диацетилдифенилового эфира. / Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева, Ф.А. Гашаева, К.Р. Кожемова // Материалы VII международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы».- Нальчик. 2011.- С.94-97
117. Мусаев, Ю.И. Новые полимеры на основе калиевого дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилоксида и их композиты с промышленными полимерами. / Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева, Ф.А. Гашаева, К.Р. Кожемова, М.О. Балаева, З.Р. Миляева. // «Новое в полимерах и полимерных композитах». №3. Нальчик. 2012.-С.31-32
118. Мусаев, Ю.И. Новые полимеры на основе дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилоксидового эфира. / Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева, Ф.А. Гашаева, К.Р. Кожемова, З.Р. Миляева. // «Перспективные инновационные проекты молодых ученых КБР». Нальчик. 2011.- С.38-41
119. Мусаев, Ю.И. Совместный процесс полигетероциклизации и поликонденсации при синтезе сополиэфирпирролформальдоксимата. / Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева, В.А. Квашин, Ф.А. Гашаева, К.Р. Кожемова, М.О. Балаева // Известия КБГУ.- том 3.- №4.- 2013.-С.106
120. Мусаев, Ю.И. Новые полифениленэфиркетоны, содержащие оксиматные группы. / Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева, Ф.А. Гашаева, В.А. Квашин, К.Р. Кожемова, А.А. Жанситов. // Известия КБГУ.- том 3.- №4.- 2013.- С.108
121. Патент 2477271 РФ. Моно- и дикетимины на основе 4,4'-диацетилдифенилоксида и гуанидина и способ их получения. / Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева, С.Ю. Хаширова, М.Х. Лигидов, И.Х. Киржинова, Ф.А. Гашаева.
122. Патент 2466153, РФ. Полифениленэфиркетоноксимат и способ его получения. / Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева, Ф.А. Гашаева, И.Х. Киржинова.

123. Патент 2537402, РФ. Способ получения полифениленэфиркетонокси-
мата. / Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева, Ф.А. Гашаева, К.Р. Кожемова. –
17.04.2014г.
124. Заявка на изобретение № 2014116368 «Полифениленэфиркетонформа-
льоксимат и способ его получения» / Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Балаева
М.О., Кожемова К.Р. / приоритет от 22.04.2014
125. Заявка на изобретение № 2014123574 «Дикетоксимный мономер, содер-
жащий пиррольные циклы и способ его получения» / Мусаев Ю.И., Мусae-
ва Э.Б., Гашаева Ф.А., Кожемова К.Р. / приоритет от 09.06.2014
126. Мусаев, Ю.И. Разработка полимеров, содержащих в основной цепи пир-
рольные фрагменты / Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева, Ф.А. Гашаева. // «Пер-
спективные инновационные проекты молодых ученых КБР». Наль-
чик.2011.- С.24-27
127. Михалева, А.И. Оксимы как реагенты. / А.И. Михалева, А.Б. Зайцев,
Б.А.Трофимов. // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 9. С. 884-912.
128. Воробьев, Е.В. Получение и свойства тонкопленочных полипирролов –
газочувствительных материалов для целей экологического мониторинга:
Известия Южного федерального университета. / Е.В. Воробьев, Е.Н. Шиш-
ляникова // Технические науки. 2014. № 1 (150). С. 127-131.
129. Патент 2223977, РФ. Полиформали и полиэфирформали и способ их по-
лучения / Ю.И. Мусаев, А.К. Микитаев, Э.Б. Мусаева, О.С. Хамукова – БИ.
2004. - № 5
130. Патент 2388768, РФ. Способ получения полиэфиркетонов / Ю.И. Муса-
ев, Э.Б. Мусаева, А.К. Микитаев, В.А. Квашин, Ф.К. Казанчева. – БИ. 2010.
- № 10.
131. Мусаев, Ю.И. Сополимеры пиррола на основе калиевого дикетоксима и
хлористого метилена / Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева, М.О. Балаева, З.Р. Миля-
ева, М.М. Макоева // «Новые полимерные композиционные материалы» 9

Международная научно-практическая конференция. Нальчик. 2013. - 142-144с.

132. Патент № 2265622 РФ. Полимеры, содержащие в основной цепи пиррольные циклы и способ их получения / Ю.И. Мусаев, А.К. Микитаев, Э.Б. Мусаева, О.С. Хамукова; БИ. 2005. - № 34.
133. Патент 2292366 РФ. Полимерная композиция, применяемая в качестве конструкционного материала / Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева, М.А. Микитаев, В.А. Квашин. – 2007.