

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРО-
ФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КАБАРДИНО-БАЛКАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. Х.М.БЕРБЕКОВА»

На правах рукописи

Лукожев Рубен Владимирович

**АРОМАТИЧЕСКИЕ СОПОЛИЭФИРЫ И БЛОК-
СОПОЛИЭФИРЫ С ДИХЛОРЭТИЛЕНОВОЙ ГРУППОЙ**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор А.М. Хараев

НАЛЬЧИК - 2016

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	6
1.1. Ароматические полиэферы.....	6
1.2. Ароматические сополиэферы и блок-сополиэферы как продукты химической модификации.....	25
ГЛАВА II. СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ОЛИГОМЕРОВ	31
ГЛАВА III. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕНАСЫЩЕННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ	45
3.1. Полиэфирсульфоны и полиэфиркетоны.....	45
3.1.1. Синтез полисульфонформалей на основе олигосульфонон и олигоформалей.....	49
3.1.2. Синтез простых и сложных полиэфиров на основе олигосульфонон, содержащих дихлорэтиленовую группу.....	57
3.2. Простые и сложные полиэферы на основе бромсодержащих олигомеров.....	70
3.3. Разработка новых способов получения полиэфиркетонон.....	79
ГЛАВА IV. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	85
ВЫВОДЫ	102
ЛИТЕРАТУРА	103

ВВЕДЕНИЕ

Из многочисленных полимеров важное место занимают полиэфиры поликонденсационного характера, особенно ароматические полиэфиры. Это объясняется наличием у этих полиэфиров целого ряда уникальных свойств. Все возрастающие требования к их технологическим и эксплуатационным характеристикам [1-4] приводят к необходимости увеличения ассортимента ароматических полиэфиров, что расширяет области применения и объемы их потребления. Речь идет о таких свойствах полиэфиров, как тепло- и термостойкость, устойчивость к воздействию различных агрессивных сред и пламени, легкость переработки и др.

Актуальной проблемой является разработка новых методов получения ароматических полиэфиров и усовершенствование существующих. Заслуживает внимание также получение новых полиэфиров с комплексом ценных свойств.

Полиэфиры ароматического строения представляют собой макромолекулы, содержащие ароматические ядра, различные эфирные связи и иные атомы и группы атомов. Ароматические диоксисоединения различного состава и строения служат основой для синтеза полиэфиров ароматического строения.

Простые ароматические полиэфиры (АППЭ) характеризуются рядом свойств, таких, как устойчивость к высоким температурам, агрессивным и окислительным средам, горению и радиации, что делает их незаменимыми пленочными и конструкционными полимерами в различных отраслях промышленности [5].

Названия ароматических полиэфиров происходят от содержания в них групп атомов в сочетании с эфирными связями (полиариленэфирформали, полиариленэфиркетоны, полиариленэфирсульфоны).

К данным полиэфирам с целым рядом уникальных свойств обращено пристальное внимание огромного количества ведущих ученых всего мира в области химии и физики полимеров [6-7].

Быстрыми темпами продвигаются исследования в области получения простых ароматических полиэфиров, где в качестве исходных мономеров выступают различные ароматические диоксисоединения и дигалогениды. Здесь следует особо отметить перспективность бифункциональных олигоэфиров при получении большого разнообразия блок-сополиэфиров различного состава и строения.

Многочисленные литературные источники свидетельствуют о возрастающем интересе к поликонденсационным процессам, а именно к получению, исследованию и применению ароматических полиэфиров [3-7]. При получении подобных полиэфиров часто используют такие бифункциональные диоксисоединения и дигалогениды, как 4,4'-диоксидифенилпропан, 3,3-ди(4-оксифенил)фталид, дихлорангидриды фталевых кислот, 4,4'-дихлордифенилсульфон, 4,4'-дифтордифенилкетон и др.

Работы [6-10] посвящены синтезу и исследованию свойств блок-сополиэфиров, получаемых поликонденсационными методами. Этому направлению исследования посвящено не мало работ, однако, небезынтересными являются исследования в области синтеза, изучения свойств и установления областей применения блок-сополимеров.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- 1) Синтез олигоэфиров различного состава и строения на основе различных бисфенолов;
- 2) Получение новых блок-сополиэфиров на основе синтезированных олигомеров;
- 3) Исследование некоторых эксплуатационных характеристик и установление возможных областей применения полученных олигоэфиров и блок-сополиэфиров.

В качестве информационных источников в настоящей диссертационной работе использованы научные данные из различных книг и журнальных статей, материалов научных докладов и научных конференций, патентов, заявок и авторских свидетельств, диссертационных работ и авторефератов, а также результаты собственных теоретических и экспериментальных работ.

Научная новизна диссертационной работы состоит в разработке на основе проведенных исследований новых блок-сополиэфиров различного состава и строения. Для достижения поставленной цели синтезированы новые олигомеры ароматического строения, которые могут быть использованы в качестве реакционноспособных диоксисоединений и модификаторов. Блок-сополиэфиры, полученные в настоящей работе, могут найти применение как тепло-, термо- и огнестойкие конструкционные и пленочные материалы.

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, обсуждения полученных результатов, экспериментальной части, выводов и списка использованной литературы. Работа изложена на 126 страницах, содержит 9 таблиц, 12 рисунков, 234 библиографических ссылок.

ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

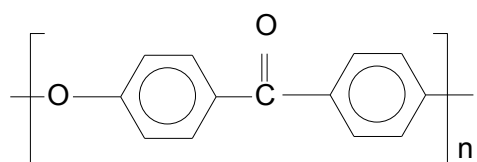
1.1. Ароматические полиэфирсы

Ароматические полиэфирсы представляют собой достаточно перспективные полимерные материалы и находят большое применение в различных отраслях техники. По своему составу ароматические полиэфирсы подразделяются на простые, содержащие [-О-] связи, и сложные, содержащие [-С(О)-О-] группу. Часто в полимерной цепи могут одновременно сочетаться как простые, так и сложноэфирные связи. Широкому применению этих полимеров способствует наличие целого комплекса ценных свойств, таких как тепло-, термо-, огнестойкость, высокая устойчивость к химическому и радиационному воздействию. Все это предопределяет их большую перспективу в качестве высокопрочных и электроизоляционных материалов в автомобильной и авиационной технике, в химической промышленности, электронной и радиотехнической отрасли техники. Особое внимание заслуживает тот факт, что себестоимость как самих полимеров, так и изделий из них остаются на достаточно невысоком уровне [11-27].

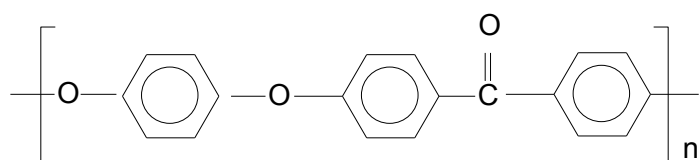
В настоящем литературном обзоре главное внимание уделено основным способам синтеза и некоторым эксплуатационным характеристикам, а также областям применения таких ароматических полиэфиров и сополиэфиров, как **полиэфиркетоны, полиэфирсульфоны, полиарилаты, полиформали**. Больше внимание будет уделено химически модифицированным полиэфирам.

Ароматические полиэфиркетоны занимают в последние годы значимое положение среди электроизоляционных и конструкционных полиэфиров. Это связано с комплексом таких свойств, как огне-, тепло-, термо-, химстойкость, а также хорошими и стабильными показателями прочностных и электрических характеристик в широком температурном интервале [28].

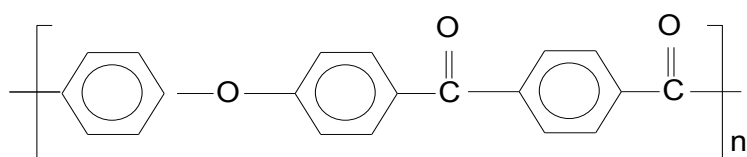
Материалы, в настоящее время известные как ароматические полиэфиркетоны (ПЭК) - полукристаллические полимеры, и они продаются под различными торговыми названиями; например, полиэфиркетон (ПЭК), формула (1) был коммерциализирован Raychem корпорацией с торговым названием Stilan (RTM) (1972 – 1976 гг), Имперской Химической промышленностью (ICI) с торговым названием Victrex (1984 г) и Hoechst Celanese с торговым названием Hostatec. Полиэфирэфиркетон (ПЭЭК), формула (2) был коммерциализирован Имперской Химической промышленностью (ICI) как Victrex PEEK (RTM) в 1982 г. Полиэфиркетонкетон (ПЭКК), формула (3) является коммерческой продукцией DuPont, а полиэфиркетонэфиркетонкетон (ПЭКЭКК), формула (4) был коммерциализирован BASF с торговым названием Ultra PEEK.



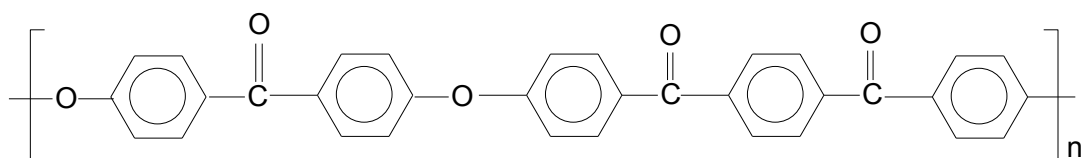
ПЭК (ПЭК) (1)



ПЭЭК (ПЕЕК) (2)



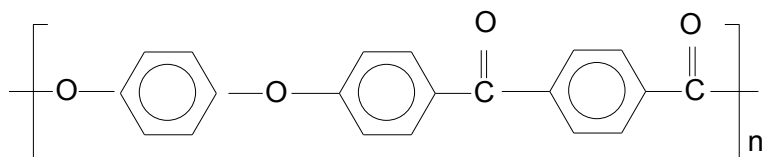
ПЭКК (ПЭКК) (3)



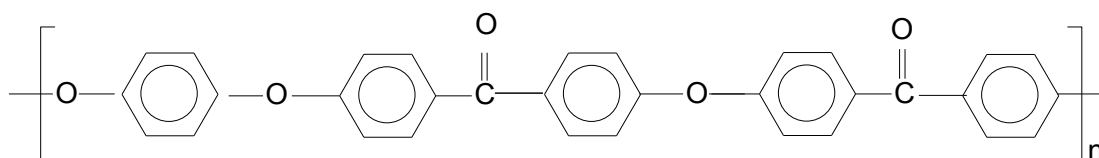
ПЭКЭКК (ПЕЕКК) (4)

Кроме этого, к данному классу полимеров также относят полиэфирэфиркетонкетон (ПЭЭКК), формула (5), полиэфирэфиркетонэфиркетон

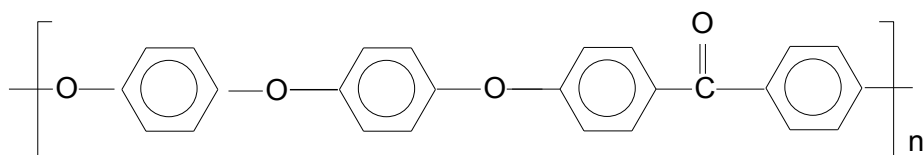
(ПЭЭКЭК), формула (6), полиэфирэфиркетон (ПЭЭЭК), формула (7) и другие, содержащие простые эфирные и кетогруппы в основной цепи.



ПЭЭКК (PEEK) (5)



ПЭЭКЭК (PEEKEK) (6)



ПЭЭЭК (PEEEK) (7)

В настоящее время основными производителями полиэфиркетонов являются Victrex plc (Великобритания), Victrex Europe GmbH (Германия), Victrex USA Inc (США), Victrex PEEK (Япония), Dequssa AG (Германия) и Julin Univrsitat (Китай). К концу 20 века Европа производила более половины мирового производства полиэфиров данного класса, США - чуть менее 30%, на долю Китая и Индии приходилось примерно 20 %.

За последние два десятилетия интенсивное развитие получили разработка и потребление полиэфиркетонов в Китае, о чем свидетельствует тот факт, что более 25% научных публикаций, касающихся исследований в этом направлении, приходится на китайских исследователей. Начиная с 2005 года, здесь создано производство полиэфиркетонов специального назначения с начальной мощностью 500 т/г, а потребность страны к этому времени уже составила чуть меньше 2000 т/г. Производству полиэфиркетонов в этой стране способствует компания Dequssa, которая расширяет свои возможности на китайском рынке пластмасс, в частности, внедряя ПЭК от компании

Тикона для деталей машин, электроники и авиации. В работе [29] приведена диаграмма в виде пирамиды общего производства и потребления полимеров в Китае, где на вершине находится ПЭК, ниже полисульфон, полиамиды и конструкционные пластики и внизу пирамиды полимеры общего назначения.

В России, к сожалению, и к настоящему времени полиэфиркетоны не производятся.

Полиэфиркетоны имеют уникальный комплекс эксплуатационных свойств, что способствует их интенсивной разработке и применению, несмотря на сложности переработки и высокую стоимость. Многочисленные исследования направлены на изучение закономерностей синтеза, разработки новых методов и способов получения, а также синтез ПЭК, содержащих в структуре различные атомы или группы для придания материалам заранее заданных характеристик.

Ранее в работе [30] были описаны основные способы получения ПЭК. Это, в основном, реакции электрофильного замещения по Фриделю-Крафтсу с использованием кислот Льюиса в качестве катализатора, а также реакции нуклеофильного замещения, который состоят в поликонденсации алкоколятов бисфенолов с ароматическими соединениями, содержащими подвижный атом галогена, активированный карбонильными группами. С использованием этих двух реакций за последние годы разработано большое количество новых ПЭК.

Особый интерес заслуживают полимеры, относящиеся к классу полиариленэфиркетонов (ПАЭК, РАЕК). Отличительной особенностью ПАЭК является аморфность и хорошая растворимость в ряде органических растворителей. Усовершенствуя условия синтеза, оптимизируя температурные и временные режимы, подбирая соответствующие растворители и концентрации реагирующих веществ, в работах [31-56] предложены перспективные способы получения ПАЭК. Полиариленэфиркетоны на основе бисфенола А или фенолфталеина получены в две стадии [31], где на второй стадии акцепторно-каталитической поликонденсацией получают полимеры с высоким выходом

дом и вязкостными показателями. Получаемые ПАЭК практически не содержат щелочных металлов [32].

Предложены способы получения ПАЭК в диметилсульфоксиде в одну стадию или в две стадии в различных органических растворителях с получением олигомеров различного строения и состава и их последующей конденсацией с дигалогенидами [36-39]. Полимеры получены с использованием небольших избытков галогенидов. Полученные при двустадийном синтезе олигомеры перспективны и в качестве новых дигидроксидсодержащих соединений для получения других классов полимеров. Использование диметилсульфоксида значительно упрощает стадию очистки конечных продуктов, а скорость реакции в несколько раз выше, чем в других органических растворителях.

В работах [40-43] описаны уникальные методы синтеза полиарилэфиркетонов на основе фталидсодержащего дигалогенпроизводного, а также некоторых дихлорэтиленсодержащих диоксисоединений, таких, как бисфенол С-2 и его тетрабромированное производное. Полимеры имеют аморфную структуру и характеризуются повышенными температурами стеклования (210-250 °С), растворимы во многих органических растворителях, образуют прочные и прозрачные пленки.

В научной литературе по полиэфиркетонам много внимания уделено исследованию закономерностей их синтеза [40-50]. На примере взаимодействия 4,4'-дифторбензофенона и бисфенола А исследовано влияние типа катиона фенолята (Na^+ , K^+), растворителя (N,N-диметилацетамид, N-метил-2-пироллидон, дифенилсульфон, N,N,N,N-тетраметилмочевина), продолжительности и температуры синтеза на ММ полиэфиркетонов. Показана возможность регулирования приведенной вязкости полимеров путем изменения условий поликонденсации [41]. Изучено влияние строения высококипящих растворителей (N-ацетилпиперидин, N-бензоилпиперидин, N,N-диметилбензамид), продолжительности (6-30 час.) и температуры синтеза (185-260 °С) на приведенную вязкость ПАЭК. Установлено, что при взаимо-

действии 4,4'-дифтор- и 4,4'-дихлорбензофенона с бисфенолом А и фенолфталеином наиболее высокомолекулярные полимеры (приведенная вязкость до 1,08 дл/г) синтезированы в N,N-диметилбензамиде при 240 °С [40, 46, 49, 50]. Подробно изучена растворимость ПАЭК в органических растворителях. Синтезированные аморфные ПАЭК хорошо растворимы в ряде органических растворителей. Исследовано влияние изомерии дифторбензофенона на эффективность поликонденсации и свойства гомо- и сополиэфиркетонов, получаемых взаимодействием 2,4'- и 4,4'-дифторбензофенона с калиевыми дифенолятами бисфенола А и фенолфталеина в N,N-диметилацетамиде. Установлено, что высокое содержание примеси 2,4'-изомера в 4,4'-дифторбензофеноне приводит к снижению молекулярной массы ПАЭК, получаемых на его основе, и не оказывает существенного влияния на их температуру стеклования [48].

Эксплуатационные характеристики полиэфиркетонов и материалов на их основе определяются химическим составом, кристаллической структурой полимера, тепловыми режимами изготовления образцов полимеров и полимерных материалов на их основе. У различных типов полиэфиркетонов, отличающихся соотношением карбонильных и простых эфирных групп, термомеханические характеристики повышаются с увеличением содержания кетогрупп. Изменение соотношения кето- и простых эфирных групп в ПЭК позволяет целенаправленно изменять их технологические и эксплуатационные свойства [51]. Указанные свойства также напрямую зависят от химического состава ПЭК, и путем введения в основную цепь или привитием в боковую различных атомов или групп можно существенно улучшать определенные свойства полиэфиркетонов и материалов на их основе. Об этом свидетельствуют многочисленные работы, где для синтеза различных ПЭК разработаны новые мономеры, содержащие определенные элементы, и на их основе получен большой спектр полимеров [52-59]. В качестве последних с комплексом улучшенных эксплуатационных характеристик описывают ПАЭК на основе таких новых мономеров, как (3,5-

дитрифторметил)фенилгидрохинон [52], 1,1-дихлор-2,2-ди(4-нитрофенил)этилен [53] 4,4'-ди(1-нафтокси)бензофенон [54], 1,1,1-трис(4-оксифенил)этан [55], 2-(2-гидроксиэтил)-3,3-бис-(4'-гидроксифенил)-фталимид [56], некоторые дихлорэтиленсодержащие бисфенолы [57-58], ди-(4-карбоксифеноксид)тетраокси(4-фторфеноксид)циклотрифосфазен [59] и др. Полимеры получены реакцией нуклеофильного замещения и обладают повышенными тепло-, термо- и огнестойкостью и рекомендованы в качестве пленочных и конструкционных материалов с рабочей температурой 200 °С и выше. Отмечается, что некоторые объемные боковые группы способствуют их растворимости, а такие объемные заместители, такие, как атомы брома повышают также и огнестойкость полимерных материалов.

Общепринятым способом повышения температур стеклования и текучести (плавления) является введение в макроцепь ПЭК карбовых циклических звеньев [60-63]. Это значительно улучшает растворимость ПЭК в органических растворителях.

Синтезированы полиэфиркетоны, содержащие различные группировки между ароматическими ядрами в основной цепи, и исследованы физические характеристики пленочных образцов [64]. Результаты экспериментов и расчетов показали, что механические характеристики изменяются симбатно удельной энергии когезии и параметру растворимости. Введение сильнополярных группировок в полиэфиркетоны существенно повышает разрушающее напряжение, модуль упругости и теплостойкость ПЭК.

Получено большое количество ПЭК, имеющих в основной цепи различные группировки: звенья нафталина [65-67], сульфидные звенья и звенья фталазинона [68], сульфогруппы [69-71], циклотрифосфазеновые группы [72] и др. Полимеры получены поликонденсацией в различных органических растворителях, имеют аморфную или полукристаллическую структуру, высокую температуру стеклования и хорошую теплостойкость.

Для повышения растворимости, перерабатываемости, отверждаемости и других свойств очень часто в структуру ПЭК в качестве боковых привесок

и заместителей вводят многочисленные группы различного строения: карбоксильные группы [73-75], циангруппы [76,77], метильные группы [78], фенильные и 4-цианофенильные заместители [79], сульфогруппы [80, 81], третбутильные группы [82], гидроксильные группы [83], триметилсилоксигруппы [84], различные жесткие монодисперсные боковые цепи и термореактивные группы [85, 86]. Полимеры получены с высокими молекулярными массами (60-80 тыс.), температуры стеклования выше 160-170 °С, а разложения > 450 °С. Такие полиэфиркетоны хорошо растворяются в хлорированных органических и других полярных растворителях, образуют прозрачные и эластичные пленки. Они характеризуются низким водопоглощением, низким относительным набуханием и высоким сопротивлением метанолу, что обязательно для получения протонообменных мембран, применяемых в топливных элементах.

Достаточное внимание в литературе уделено созданию, исследованию свойств и применению гиперразветвленных полиэфиркетонов [87-94]. Изучена поликонденсация 3,5-бис(4-фторбензоил)фенола в различных температурных режимах и растворителях. Найдено, что образуются циклические гиперразветвленные ПЭК. Сделан вывод, что поликонденсация некоторых мономеров приводит к образованию звездообразных полимеров, имеющих циклическое ядро и гиперразветвленные лучи [89].

Синтезированы гиперразветвленные ПЭК со фтором на концах и их линейные аналоги (по молекулярной массе и химическому строению). Также синтезированы образцы с цианфенольными концевыми группами. С помощью большого набора физических методов получена информация о релаксационном поведении систем как функции структуры и степени разветвленности. Установлены существенные отличия в поведении разветвленных и линейных полимеров [90]. Описана и оценена перерабатываемость этих сверхразветвленных полимеров в зависимости от степени разветвления в сравнении с линейными аналогами, как с научной, так и с практической точек зрения [91]. Получены и изучены гиперразветвленные ПЭК, содержащие гибкие

сегменты оксиэтилена, а также ПЭК на основе мономера N-[3,5-бис(4-гидроксibenзоил)бензол]-4-фторизофталимида, способные к термоотверждению [85, 92, 93]. В работе [94] для улучшения перерабатываемости в расплаве линейного полиэфиркетона, имеющего высокую вязкость расплава, его смешивают с гиперразветвленным ПЭК. Показано, что добавление 1% последнего приводит к снижению вязкости расплава на 17%. Смеси ПЭК сохраняют термостабильность линейного ПЭК, имеют одну температуру стеклования и улучшенные механические свойства. Гиперразветвленный ПЭК ускоряет кристаллизацию линейного ПЭК.

Большое количество научных работ касается исследования эксплуатационных характеристик полиэфиркетонных и пластмасс на их основе. Отмечается, что ПЭК отличаются высокой тепло-, термо- и огнестойкостью, стойкостью к УФ-лучам, уникальной устойчивостью к горячей воде и пару [31, 82, 91, 95, 96]. ПЭК являются специальными электроизоляционными материалами, которые обладают радиационной стойкостью. Результаты исследования свидетельствуют о том, что облучение ПЭК электронным пучком увеличивает степень сшивки. Показано, что вследствие облучения молекулы ПЭК сшиваются через образующиеся свободные радикалы, а термообработка способствует такой сшивке [71, 97-99]. Покрытия из ПЭК, используемые в качестве изоляции для кабелей, не растрескиваются в течение недели при 320 °С и более года при 200 °С.

Изучены адгезионные свойства полиэфиркетонных. Исследована адгезия диановых и фенолфталеиновых ПЭК к стальным и стеклянным поверхностям [100-102]. Мерой адгезии служила сдвиговая адгезионная прочность, определяемая методом выдергивания (pull-out). Показано, что адгезия ПЭК сопоставима с адгезией ариленсульфонов и таких реактопластов, как Роливсан, но ниже, чем у полисульфона и эпоксидной смолы горячего отверждения. Найдено, что при увеличении площади межфазного контакта адгезионная прочность у всех исследованных систем монотонно уменьшается, а это характерно для реактопластов и термопластов.

Исследованы трибологические свойства полиэфиркетонов в связи с возможностью применения последних в качестве покрытий [103-105]. Изучены трибологические характеристики покрытий на основе полиэфиркетонов при их нанесении методами газопламенного напыления или печати. Показано, что при формировании частично кристаллической макромолекулярной структуры покрытия имеют более низкий коэффициент трения и более высокую износостойкость по сравнению с аморфными аналогами. Добавление микрочастиц наполнителя (SiC, графит) способствует значительному повышению износостойкости.

Синтезировано ряд ПЭК по реакции Фриделя-Крафтса при использовании неводного $AlCl_3$ и CS_2 в качестве катализатора [106]. Полученные полиэфиркетоны проявляют значительную антимикробную активность по отношению к вирусным бактериям, грибкам и дрожжам. Бактерицидной активностью обладают также линейные простые ПЭК, полученные поликонденсацией в растворе 4,4' -бис(хлорацетил)фенилового эфира и феноксидов диарилденциклоалканонов [107].

Различные типы полиэфиркетонов находят широкое применение во многих отраслях техники из-за своих уникальных свойств. Фирма «Victrex plc» выпускает новое семейство легко летучих полиэфиркетонов, которые рекомендуются в электронике с целью облегчения и уменьшения габаритов приборов в промышленной технике, авиации, автомобилестроении и др.[108].

Полиэфиркетон, выпускаемый фирмой «Victrex Europa GmbH» под маркой PEERTM, применяется в различных областях - от воздушных и космических аппаратов до медицинской техники. Материалы на его основе применяют для венгелей компрессоров и уплотнений, где кроме химстойкости требуется стойкость к истиранию, механическая и усталостная прочность [109,110]. Из ПЭК получают трубы различных диаметров с минимальным внутренним напряжением. Используются они в первую очередь, для изготовления уплотнительных и опорных колец химического и нефтеперерабатыва-

ющего оборудования [111]. Благодаря высокой устойчивости к гидролизу, хорошим механическим свойствам и химической стойкости полимер марки Victrex PEEK Polimer 450G используется при изготовлении деталей машины Espresso фирмы «Saeco spa» [112]. Полиэфиркетоны обладают сверхизносостойкостью, смазывающей способностью, антисхватывающими свойствами и разнообразной цветной гаммой. ПЭК используются для защиты металлов от коррозии, керамики и стекла от механических повреждений, а также в медицине благодаря биосовместимости с тканями человека [113].

Компанией «UK» разработана специальная марка ПЭК (VICTREX) для медицинского инструмента и приборов, которая выдерживает многократные циклы автоклавирования для обеззараживания изделий при 138⁰С. Полное отсутствие низкомолекулярных добавок, химстойкость и длительная устойчивость к стерилизации паром позволяет использовать изделия из них, особенно дефицитные, многократно. Полимер пригоден для контакта с пищевыми продуктами, биосовместим с тканью организма человека и успешно заменяет металл при изготовлении инструмента и аппаратуры для хирургических операций [114, 115].

Полиэфирэфиркетон в связи с хорошей его биосовместимости находит широкое применение в медицинской технике в качестве имплантантов.

PEEK-OPTIMA фирмы InVibio (Великобритания) характеризуется комплексом химических, физических и механических свойств. Этот материал улучшает соединение кости с имплантатом. Изделия из PEEK-OPTIMA могут быть стерилизованы всеми существующими способами. Данный полимерный материал может частично заменять титан в медицинской практике.

Некоторые марки полиэфиркетонов применяются в кабельной промышленности в качестве электроизоляционных материалов [116], а хорошие трибологические свойства позволяют применять их для изготовления шестерен механизма фокусировки фотокамер [117].

Фирма «Digimesa AG» разработала новую модель высокоточного расходомера EPI, где в качестве материала для эпициклоидных роторов исполь-

зуется ПЭК, разработанный фирмой Victrex (США). Данный материал обладает очень высокой химической стойкостью, что позволяет использовать расходомер для агрессивных жидкостей, в том числе, при высоких температурах. Расходомер может успешно использоваться для измерения расхода сильновязких жидкостей [118].

Особое место в научных трудах последних двадцати лет уделено получению различных мембран из полиэфиркетонов и их композиций [119-128]. Мембрана из ПЭК оказалась перспективным материалом для метанольного топливного элемента прямого действия благодаря низкой стоимости, низкой проницаемости для метанола и высокой протонопроводимости. Даны рекомендации по проблеме модификации мембран. Показано, что протонные мембраны получают из полиэфиркетонов с сульфогруппами, они могут быть использованы в водород-кислородных (воздушных) или чисто метанольных топливных элементах [124, 125]. Полученные мембраны обладают хорошей размеростойкостью, высокой протонопроводимостью в различных направлениях и имеют однородную структуру [127].

Таким образом, полиэфиркетоны являются широко применяющимися полимерами и все еще вызывают к себе большой интерес большого круга исследователей всего мира.

Полисульфоны ароматического строения, содержащие в основной цепи сульфоновые группы $-SO_2-$, являются термопластами конструкционного и электроизоляционного назначения. Из числа ароматических полиэфиров наиболее широкое применение к настоящему времени нашли полисульфон (ПС), полиэфирсульфон (ПЭС), полиарилсульфон (ПФС). В структуре этих разновидностей полисульфонов имеет место сочетание простые эфирных связей с различными ароматическими и алифатическими звеньями в различных соотношениях [128-131].

Ароматические полиэфирсульфоны получают методом ароматической нуклеофильной поликонденсации в таких растворителях апротонного характера, как диметилсульфоксид, диметилацетамид, N-метилпирролидон, диме-

тилсульфон, дифенилсульфон. Для получения бисфенолятов используют гидроксид натрия или калия, или углекислый калий.

Синтез проводят в широком интервале температур (160 – 320 °С) в зависимости от природы органического растворителя и реакционной способности используемого мономера.

При получении ароматических полиэфирсульфонов в качестве ароматических диоксисоединений и дигалогенсульфонов чаще всего используют 2,2-бис-(4-оксифенил)пропан, 4,4'-диоксидифенилсульфон, 3,3-ди(4-оксифенил)фталид, 4,4'-диоксидифенил, 4,4'-(диоксифенилсульфонил)-бифенил, гидрохинон, а также 4,4'-дихлордифенилсульфон, тетрахлордифенилсульфон, 4,4'-(дихлорфенилсульфонил)бифенил.

Получаемые в промышленности блокиэфирсульфоны обладают молекулярной массой в 30-60 тыс., а степени их поликонденсации находятся на уровне 60-120.

Среди промышленных ароматических полиэфирсульфонов с молекулярными массами 50-60 тыс. наибольшее практическое применение получил полиэфир на основе дифенилолпропана и 4,4' -дихлордифенил-сульфона.

Использование в качестве бисфенола диоксисоединения с изопропилиденовой группой способствует получению гидролитически стойких и легко перерабатываемых в изделия полиэфиров. Проявлению высоких показателей деформационно-прочностных характеристик способствует наличие в цепи макромолекул простых эфирных связей. Сульфоновая группа, содержащаяся в основной цепи, защищает данный полимер от термоокислительных деструктивных процессов. Комплекс эксплуатационных характеристик вместе с доступностью и низкой себестоимостью исходных мономеров делает настоящие полимеры незаменимыми конструкционными полимерными материалами для ряда отраслей промышленности. Для получения полиэфиров с более высокими теплофизическими свойствами используют бисфенолы иного строения.

Ароматические полиэфирсульфоны характеризуются повышенной растворимостью в хлорированных органических растворителях и некоторых углеводородах ароматического строения.

Ароматический полиэфирсульфон на основе 2,2-бис-(4-оксифенил)пропана по таким показателям, как температуры стеклования и текучести сравним с полиарилатом и поликарбонатом на основе того же диана. Ниже приведены некоторые характеристики полисульфона на основе дифенилолпропана.

Температура стеклования - 190-195⁰С.

Теплостойкость по Вика - 285⁰С.

Температура эксплуатации - до 150⁰С.

Морозостойкость – (-100⁰С).

Разрывная прочность - 71,5 МПа.

Относительное удлинение - 50-100%.

Модуль упругости - 25,2 МПа.

Усадка- 0,7%.

При высоких показателях относительного удлинения полисульфон остается достаточно жестким. При высоких температурах длительное время он сохраняет свою термостабильность, а при комнатных условиях по показателям ползучести превосходит все термопласты конструкционного назначения.

Сохранение хороших показателей жесткости и прочности на разрыв при высоких температурных режимах эксплуатации открывает большие возможности данного полимера в вопросе замены некоторых металлов, где другие конструкционные полимеры мало эффективны.

Низкие показатели усадки и водопоглощения позволяют использовать полисульфон для изготовления деталей и конструкций высокой точности.

Ароматические полиарилаты представляют собой сложные полиэфир-ы гетероцепного строения на основе двухатомных фенолов или бисфенолов и дикарбоновых кислот ароматического ряда.

В литературе известно огромное количество полиарилатов различного строения и состава [132-134], наиболее перспективными из них являются полиарилаты конструкционного и электроизоляционного назначения, которым и посвящено обсуждение в данной части настоящего литературного обзора.

Для получения полиарилатов наиболее часто применяют такие более доступные бисфенолы, как 2,2-бис-(4-оксифенил)пропан (4,4'-диоксидифенилпропан или диан) и 3,3-ди(4-оксифенил)фталид (фенолфталеин), а в качестве кислотных компонентов - дихлорангидриды тере- и изофталевой кислот, а также смеси данных дихлорангидридов.

Известны различные способы получения полиарилатов [135].

Взаимодействием дихлорангидридов дикарбоновых кислот с диоксисоединениями различного состава и строения можно получить полиарилаты различного строения. Реакцию можно проводить различными методами [135]:

1. Высокотемпературной поликонденсацией дихлорангидридов дикарбоновых кислот с диоксисоединениями в среде высококипящих растворителей.

2. Акцепторно-каталитической поликонденсацией дихлорангидридов дикарбоновых кислот с диоксисоединениями в органической среде при 20-50⁰С с использованием акцептора-катализатора (третичного амина).

3. На границе раздела фаз поликонденсацией дихлорангидридов дикарбоновых кислот с диоксисоединениями различного строения и состава с использованием двух несмешивающихся растворителей.

Наиболее широкое применение в получении полиарилатов нашли высокотемпературная поликонденсация при 180-220 ⁰С с использованием инертной среды или межфазная поликонденсация с использованием водно-щелочного раствора. По причине высоких трудозатрат процесса очистки полиарилатов от низкомолекулярных побочных продуктов метод низкотемпературной поликонденсации не нашел широкого применения в промышленности.

Полиарилаты отличаются комплексом ценных свойств, а именно высокими термомеханическими показателями, низкими значениями диэлектрической проницаемости, способностью давать пленки и волокна. В то же время большим недостатком, ограничивающим их широкое применение, является плохая перерабатываемость. Некоторые из них характеризуются хрупкостью, слабой растворимостью в хлорированных и других органических растворителях, а часто их температуры текучести находятся выше температур начала деструкции, что исключает переработку наиболее современными методами.

Из числа всех известных полиарилатов наибольшее практическое применение нашли полиарилаты на основе дифенилолпропана и дихлорангидридов тере- и изофталевой кислот или их смеси. Эти полимеры хорошо растворяются в дихлорэтаноле, хлороформе, трихлорэтаноле, тетрахлорэтаноле, феноле и крезоле. Размеры радикалов в дифеноле существенно влияют на растворимость полиарилатов. Их увеличение повышает растворимость полимеров. Повышенной растворимостью отличаются полиарилаты на основе смеси указанных дихлорангидридов [136]. Радикал у центрального углеродного атома в бисфеноле определяет степень кристалличности полимеров. Малые радикалы повышают их кристалличность. Наличие заместителей в бензольных кольцах существенно снижают кристалличность полиарилатов.

Температуры размягчения известных полиарилатов лежат в широком интервале температур (130-500 °C). Наличие различных группировок в молекулах бисфенолов и дикарбоновых кислот приводит к изменению температур размягчения.

Полиарилаты устойчивы как к высоким, так и к низким температурным режимам эксплуатации. Интенсивное разложение полиарилатов наблюдается при 370 °C и выше. Начало термоокислительной деструкции у полиарилатов на основе 4,4'-диоксидифенилпропана и различных дихлорангидридов фталевых кислот соответствуют 300 и 323 °C [137] в пользу терефталата. Показано, что первыми деструкции подвержены сложноэфирные группы, а продуктами деструкции являются оксиды углерода и молекулы метана, образу-

ющиеся из сложноэфирных и изопропилиденовых групп. Для некоторых полиарилатов до 300-550⁰С свойства полиэфиров существенно не изменяются.

По максимальной рабочей температуре полиарилаты превосходят такой конструкционный материал, как поликарбонат. Изделия из полиарилатов можно эксплуатировать до 300⁰С. Полиарилаты также имеют более высокую теплостойкость (200-280⁰С), чем поликарбонат. Они являются высокопрочными полимерными материалами. У полиарилатов разрывная прочность находится на уровне 35-90 МПа, а относительное удлинение в пределах 10-20 %.

Однако, полиарилаты по некоторым свойствам, как морозостойкость, ударопрочность, диэлектрическая проницаемость и др., уступают поликарбонатам. Морозостойкость равна -60⁰С, а ударная вязкость - 13-80 кДж/м².

Полиарилатам характерны стабильные показатели диэлектрических свойств в интервале температур от -60 до 200⁰С. На диэлектрические свойства полиарилатов существенного влияния не оказывают продолжительное воздействие высоких температур и УФ-излучения.

Полиарилаты проявляют высокую стойкость к агрессивным химическим веществам. Они стойки к действию неорганических и органических кислот, слабых щелочных растворов. Полиарилаты на основе терефталевой кислоты проявляют особую химстойкость. Как и другие термопласты, полиарилаты в вязкотекучем состоянии перерабатываются экструзией, литьевым прессованием, литьем под давлением и др. [138].

Ароматические полиформали (АПФ) получают взаимодействием ароматических диоксисоединений с хлористым или бромистым метиленом

$$n \text{ MeO} - \text{Ar} - \text{OMe} + n \text{ CH}_2 \text{ Hal}_2 \rightarrow [-\text{O} - \text{Ar} - \text{O} - \text{CH}_2-]_n + 2\text{MeHal}, \text{ где}$$

Me = Na или K; Ar – ароматический остаток; Hal = Cl или Br.

Впервые информация о получении АПФ дана в работе [139]. Реакцией безводного раствора дифенолята дифенилолпропана в диметилсульфоксиде с бромхлорметаном были получены ароматические полиформали невысокой молекулярной массы.

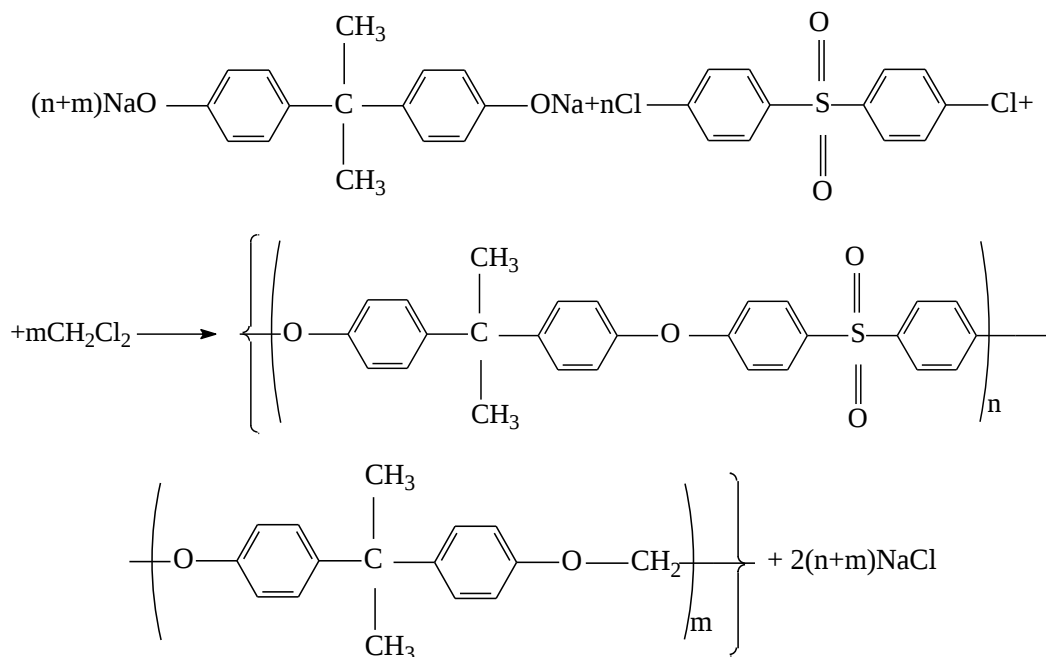
Разработан экономичный метод синтеза полиформалей в двухфазной системе водно-щелочная среда – инертный органический растворитель, с использованием катализатора межфазного переноса [140, 141]. В качестве последнего применяют различные азот- и фосфорсодержащие соединения, а также некоторые эфиры [141, 142].

Основные характеристики ароматических полиэфирформалей в основном зависят от состава и строения исходных ароматических диоксисоединений [141, 143-145]. Исследована зависимость термомеханических свойств АПФ от строения исходных мономеров [143]. Показано, что данные полиформали не имеют жидкокристаллического строения [146-147]. Ароматические полиформали нашли применение в электротехнической и электронной промышленности [148]. Есть информации о широком применении некоторых полиформалей для изделий, обладающих высокой механической прочностью и оптической однородностью в сочетании с повышенной влаго- и теплостойкостью [149-151]. В качестве пластификатора и модификатора пластмасс, а также в производстве резин применяют блок-сополиформаль на основе хлористого метилена и полипропиленгликоля с молекулярной массой 2000.

Получены и исследованы [152] основные характеристики ароматических сополиэфирформалей дифенилолпропана при различном мольном соотношении гексахлорбензола и хлористого метилена. Синтез осуществляли в инертной среде, а в качестве органического растворителя использован диметилсульфоксид. Результаты термогравиметрического анализа подтверждают, что сополиэфир теряет 10 % массы при 101-142 °С.

Полиэфирформали проявляют повышенную химическую стойкость к разбавленным и концентрированным растворам минеральных кислот и щелочей. Образцы сополиэфирформали обладают высокой разрывной прочностью и низкими показателями значений диэлектрической проницаемости в широком спектре температур. Использование гексахлорбензола в качестве химического модификатора ароматического полиформали значительно повышает огнестойкость синтезированных сополиэфирформалей.

Интересным представляется получение и исследование зависимости состав-свойства ароматических сополиэфирсульфонформалей на основе дифенилолпропана, 4,4'-дихлордифенилсульфона и дигалогенметилена. Синтез осуществлен по следующей схеме:



Синтез сополиэфирсульфонформалей проведен в атмосфере инертного газа в среде ДМСО при 40-160⁰С за 4-6 часов. Полученные сополиэфирсульфонформали поливом из раствора дают прочные, прозрачные и гибкие пленки.

Тетрабутиламмонийбромид проявляет высокую эффективность в качестве катализатора переносчика фаз и заметно ускоряет синтез полиэфиркетонформалей (ПЭКФ) и полиэфиркетонсульфонформалей (ПЭКСФ) [153]. Концентрации тетрабутиламмонийбромида на 1 моль дифенолята находились в интервале 0,05-0,1 моля.

С использованием ультразвука получены ароматические полиформали на основе различных бисфенолов и метиленбромида [154].

В работах [155,156] исследована термодеструкция ароматических полиформалей на основе дифенилолпропана и бисфенола АФ.

Новые жирноароматические и галогенсодержащие олигоформали, сополиэфирформали, блок-сополиформальарилаты, блок-

сополиформалькарбонаты получены реакциями нуклеофильного ароматического замещения и акцепторно-каталитической низкотемпературной поликонденсацией.

В работе [153] исследованы молекулярно-массовые распределения полученных ПЭКС, ПЭКФ, ПЭКСФ. Полиэферы получены в диметилсульфоксиде с использованием K_2CO_3 в качестве щелочного агента. Показано, что кривые ММР имеют два максимума [153]. Наличие второго максимума объясняется образованием циклических олигомеров, о чем говорится и в других работах [157, 158], где описан синтез подобных полиэфиров. Протеканию процесса в гетерогенной фазе способствует, по мнению авторов [159 - 161], использование K_2CO_3 , что и предопределяет образование циклических форм.

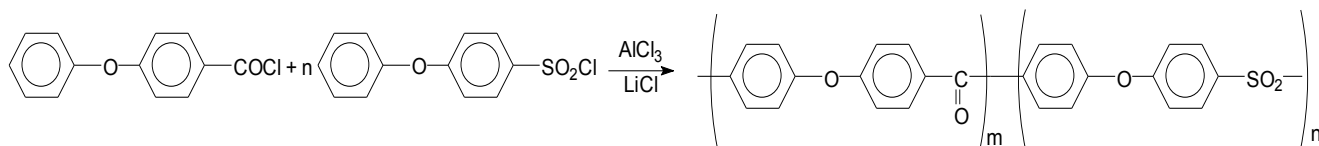
1.2. Ароматические сополиэферы и блок-сополиэферы как продукты химической модификации

На сегодняшний день наибольшее применение находят гомополимеры. Однако быстрое развитие техники начинает предъявлять к полимерным материалам наличие совершенно различных свойств, что не достижимо для гомополимеров. В связи с этим становится актуальным создание сополимеров и блок-сополимеров, а также разработка способов и методов их получения [162]. Данную проблему можно попытаться решить простым механическим смешением двух и более полимеров или же химическим их смешением, получая сополимеры или блок-сополимеры. В этом направлении считается перспективным получение блок-сополимеров на основе различных олигомеров, отличающихся своим составом и строением. Регулируя состав и строение олигомеров, а это часто делается, меняя степень конденсации олигомеров, получают такие полимеры, сочетающие свойства совершенно различных классов высокомолекулярных соединений и в то же время отличающихся от соответствующих гомополимеров. Таким образом, можно существенно улучшить термические, механические, электрические и другие эксплуатационные свойства.

В литературе большое внимание уделено получению блок-сополимеров с новой морфологией и новыми свойствами, для чего используют различные полиариленэфиркетонные олигомеры и блоки полимеров, являющихся конструкционными термопластами. В работе [163] описан способ получения полиариленэфирсульфонкетонных блок-сополимеров реакцией бисфенола с дифтордифенилкетонном в присутствии олигоариленсульфооксида с двумя функциональными гидроксильными группами. Разработан также блок-сополисульфонкетон реакцией олигоэфирсульфона с гидроксильными функциональными группами с олигоариленэфиркетонном с двумя функциональными группами в виде фтора.

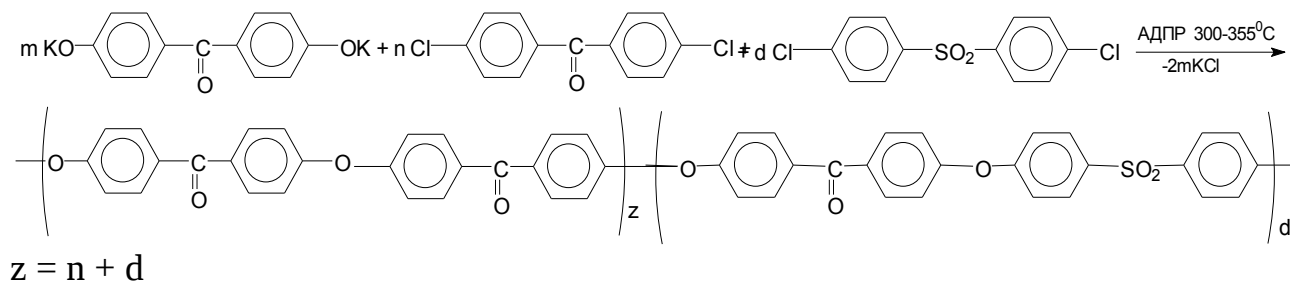
Для сочетания некоторых свойств полиэфиркетонных и полиэфирсульфонов получены их сополимеры. В работе [164] в среде дихлорэтана с использованием в качестве катализатора кислоты Льюиса синтезированы полиароматические полиэфирсульфонкетоны на основе 4,4'-диоксидифенилсульфона и дихлорангидридов фталевых кислот. Полиэфирсульфонкетоны в отличие от полиэфиркетонных отличаются улучшенной растворимостью в органических растворителях, таких как хлороформ, дихлорэтан, диметилформамид и диметилацетамид. Полиэфирсульфонкетоны на основе различных дигалогенангидридов отличаются растворимостью в органических растворителях. Более растворимы полиэфирсы на основе изофталевого дихлорангидрида. Эти полимеры из раствора дают прозрачные и прочные пленки.

По Фриделю-Крафтсу полиариленэфирсульфонкетоны синтезированы конденсацией смеси ароматических сульфо- и галогенангидридов с использованием кислот (оснований) Льюиса, а также с дихлорангидридами тере- и изофталевой кислот [165]. Использование указанных кислот и оснований при поликонденсации приводит к образованию связей в пара-положении:



В работах [166, 167] на основе 4, 4' – диоксидифенилкетона и 4, 4' – дифеноксидифенилсульфона синтезированы полиэфирсульфонкетоны.

Сополиэтерификацией диоксидифенилкетона, дихлордифенилкетона и дихлордифенилсульфона в работе [168] получены смешанные сополиэфиры с высокой молекулярной массой:



Сополиэфиры отличаются высокими показателями температур плавления, зависящими от соотношения полиэфирсульфоновых и полиэфиркетонных звеньев.

Реакцией полиэфирэфиркетонов, содержащих концевые функциональные атомы фтора, с бифункциональным гидроксилсодержащим полиэфирэфиркетонкетонном синтезирован блок-сополиэфир с характеристической вязкостью 0,88-1,16 дл/г [163].

В работе [69] реакцией нуклеофильного замещения в среде высококипящего органического растворителя при температурах выше 300 °С получены блок-сополиэфиры полиэфиркетонкетона и полиэфирэфиркетона. Полиэфиры отличаются повышенными деформационно-прочностными характеристиками, химической стойкостью и стойкостью к радиации.

Реакцией нуклеофильного замещения на основе дифторпроизводных олигомеров со степенями конденсации $n=1$ и $n=2$ получены различные полиэфиры [169, 170], а исходные олигомеры синтезированы из хлорангидрида п-фторбензойной кислоты, дихлорангидрида терефталевой кислоты и дифенилоксида. Эти олигоэфиры синтезированы с использованием кислоты Льюиса в качестве катализатора в среде органического растворителя 1,2-дихлорэтана.

Акцепторно-каталитической поликонденсацией олигоэфиркетонов со степенями конденсации $n=1-20$, дихлорангидридов фталевых кислот и

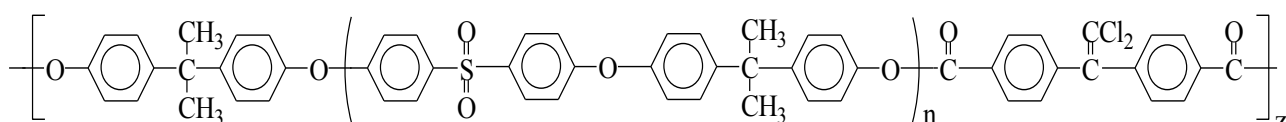
дифенилолпропана получены полиэфирэфиркетоны с высокой молекулярной массой [171]. Полученные блок-сополимеры отличаются улучшенной растворимостью в органических растворителях, повышенными термическими и деформационно-прочностными характеристиками. Установлена связь между физико-химическими характеристиками полиэфиров и степенью конденсации исходных олигоэфиров.

В работах [172-174] с целью синтеза блок-сополимеров с повышенными термомеханическими и деформационно-прочностными характеристиками получены олигокетоны, олигосульфоны и олигоариленсульфоноксиды различного состава и строения. Синтезированные блок-сополимеры на основе указанных олигоэфиров проявляют высокую разрывную прочность в сочетании с повышенными термомеханическими характеристиками, высокую термостойкость и низкими показателями горючести. Сочетание такого комплекса эксплуатационных характеристик предвещает данным полиэфирам большую перспективу как высокопрочные полимерные материалы.

Для синтеза полиарилатсульфонов блочного строения чаще всего используют такие диоксисоединения как 2,2-бис-(4-оксифенил)пропан, 3,3-ди(4-оксифенил)фталид, дигалогенангидриды различных дикарбоновых кислот, а также олигосульфоноксиды различного состава и строения на основе этих диоксисоединений и 4,4'-ди(хлорфенил)сульфона.

Блок-сополиэфиры на основе 2,2-бис-(4-оксифенил)пропановых или 3,3-ди(4-оксифенил)фталидных олигосульфоноксидов и дихлорангидридов ароматических карбоновых кислот характеризуются высокой температурой плавления и комплексом эксплуатационных характеристик [175-187].

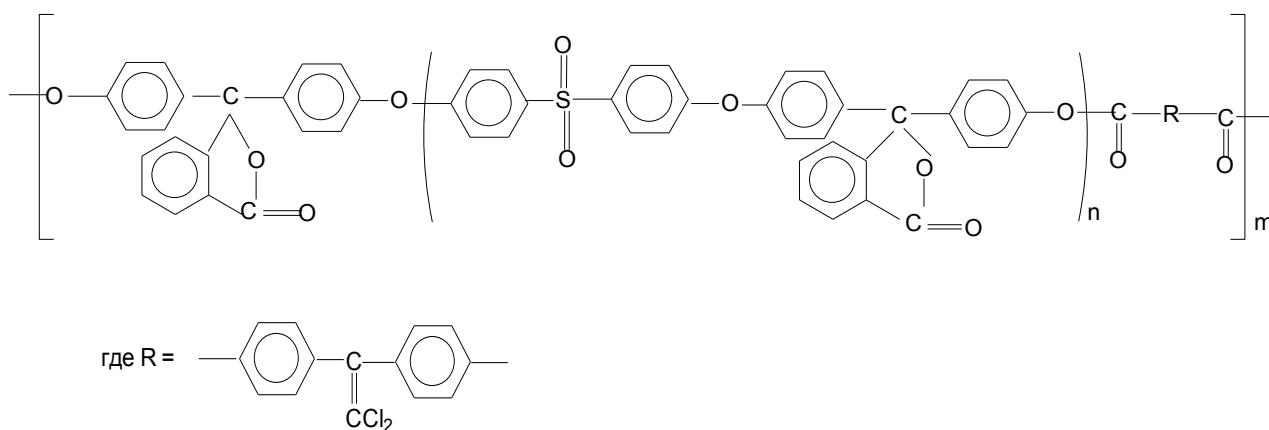
Блок-сополиарилатсульфоны, полученные из олигосульфонов (ОС-пД) и дихлорангидрида дихлорэтиленсодержащей кислоты (ХАЭТИК), имеют строение:



Синтезированные блок-сополиэфиры характеризуются улучшенной растворимостью в галогенопроизводных углеводородах, стойки к растворам щелочей различной концентрации, дают прозрачные плёнки с высокими физико-механическими показателями [171, 176]. Высокие показатели разрывной прочности и относительного удлинения блок-сополиарилатсульфонов данного ряда связаны с сочетанием жесткости полиарилатов с эластичностью полисульфонов. В этом случае эластичность связана с наличием остатков олигоариленсульфоксидов различного состава и строения, что повышает пластичность макромолекул. Наличие в макроцепи простых и гибких эфирных связей придает блок-сополиэфирам пониженные термомеханические характеристики.

Такие показатели полимерных материалов, как огнестойкость, горючесть и воспламеняемость связаны с наличием в макромолекулах атомов галогена. Присутствие в больших количествах в макроцепи таких группировок, как $>C=CCl_2$ значительно повышает кислородный индекс (КИ). Линейность зависимости кислородного индекса блок-сополиэфиров от содержания указанной группировки, вероятно, связано с тем, что в процессе горения количество выделяющихся из единицы объема полимера горючих продуктов изменяется.

В работах [171, 183] получен еще один ряд блок-сополиэфиров на основе 3,3-ди(4-оксифенил)фталидных олигоариленсульфоксидов и дигалогенангидрида (ХАЭТИК):



Использование в качестве диоксисоединений 3,3-ди(4-оксифенил)фталидных олигоарилсульфооксидов и введение в структуру полимеров объемных кардовых группировок значительно повышает термомеханические характеристики этих блок-сополиэфиров по сравнению с блок-сополиэфирами на основе диановых олигоэфиров.

С целью расширения ассортимента полимеров конструкционного и пленочного назначения конденсацией ароматических сульфо- и хлорангидридов по Фриделю-Крафтсу, а также с хлорангидридами изо- и терефталевой кислот получены полисульфонарилены, содержащие двойные связи и способные к термоотверждению [171, 188]. Пространственное структурирование данных блок-сополиэфиров значительно повышает некоторые их эксплуатационные свойства.

В заключение следует отметить, что химическая модификация позволяет устранить недостатки некоторых гомополимеров, что мешает их широкому применению в различных областях техники в качестве гидролитически устойчивых, адгезивных, тепло-, термо- и огнестойких конструкционных и пленочных материалов.

ГЛАВА II. СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ОЛИГОМЕРОВ

Целью настоящей работы ставилось получение блок-сополимеров, сочетающих в себе комплекс свойств, характерных совершенно различным классам полимеров. Классическим методом достижения поставленной цели является сочетание в структуре макромолекул некоторых структурных звеньев различных классов полимеров, чьи свойства нас интересуют. Для этого предварительно получают олигомеры определенного состава, строения и степени конденсации, и на их основе синтезируют различные блок-сополимеры. Последние чаще получают разными способами поликонденсации. Таким образом, синтезировано огромное количество олигомеров и блок-сополимеров сотрудниками Кабардино-Балкарского госуниверситета [51,161, 171-173, 189-192]. В настоящей работе воспроизведены синтезы некоторых олигомеров указанных ученых, наработано определенное их количество и на основе этих диоксисоединений получены различные блок-сополимеры.

Для достижения поставленной цели в работе использованы диоксисоединения: 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-диоксифенил)этилен, 1,1-дихлор-2,2-ди(п-оксифенил)этилен, фенолфталеин, 4,4'-диоксидифенилпропан (диан), и дигалогениды: метиленхлорид (МХ), 4,4'-дихлордифенилсульфон (ДХДФС), 4,4'-дихлордифенилкетон (ДХДФК). Из перечисленных мономеров, взятых в различных соотношениях и сочетаниях, разными методами синтезированы ненасыщенные олигоэфир и олигоформали.

Для дальнейшего использования в поликонденсационных процессах синтезируемые олигомеры должны быть бифункциональными, более того, они должны быть диоксисоединениями. Как бы их не получали, процесс образования макромолекул с концевыми функциональными группами обычно включает много стадий.

На качество конечного продукта влияет много факторов: химическая природа функциональных групп, химическое строение нуклеофильного и электрофильного реагентов, природа растворителя, концентрации и соотно-

шения реагирующих веществ, характер побочных реакций и температура. Эти факторы изучены и описаны для достаточно известных диоксисоединений, таких как дифенилолпропан и фенолфталеин. Однако, еще раз вернемся к этим вопросам.

Обязательным условием синтеза реакционноспособного олигомера является то, что соотношения реагирующих мономеров (диоксисоединения и галогенида) берутся по расчетным данным, в зависимости от желаемой степени конденсации. Для получения олигоэфиров с двумя функциональными гидроксильными группами необходимо брать диоксисоединения на один моль больше, чем дигалогенпроизводное.

Установлено, что реакцию нуклеофильного замещения с участием активированных дигалогенидов лучше проводить в апротонных диполярных растворителях [189]. При этом отсутствует сольватная оболочка, образующаяся благодаря водородным связям, которую нужно удалять от реагента до того, как он поведет себя как нуклеофил. Поэтому, автор [193] считают, что замена метилового спирта на ДМСО приводит к возрастанию скорости реакции нуклеофильного ароматического замещения в 10^9 раз. Немаловажным фактором при выборе органического растворителя является его растворяющая способность по отношению к образующимся по ходу синтеза щелочных дифенолятов.

В качестве органической среды для получения ароматических олигокетонов, олигосульфонов, олигоэфиров используются апротонные диполярные растворители, такие как N,N-диметилацетамид, N-метилпирролидон, диметилсульфоксид и т.д. Апротонные растворители при наличии в растворе соединений в виде ионов сольватируют, оставляя анионы свободными. Это существенно ускоряет процесс поликонденсации.

Из числа диполярных апротонных растворителей диметилсульфоксид в подобных реакциях является наиболее подходящим [193-195]. Данный растворитель нашел большое применение также по причине дешевизны (синтезируют из отходов целлюлозно-бумажного производства), а потому и до-

ступности. Основными достоинствами ДМСО является хорошая растворимость в нем исходных мономеров и конечного продукта, т.е. высокомолекулярного соединения, с одновременным выпадением из него низкомолекулярных продуктов, неорганических солей, а последнее делает процесс поликонденсации необратимым. Из-за хорошей растворимости диметилсульфоксида в воде процессы высаживания продуктов в воде и отмывка последних от низкомолекулярных веществ не представляют особой проблемы. Следует также отметить, что диметилсульфоксид, переводя дифеноксидный анион в состояние высокой активности, обеспечивает высокую скорость процесса конденсации. Диметилсульфоксид также выгодно отличается от других апротонных диполярных растворителей своей относительной безвредностью по отношению к здоровью человека [196].

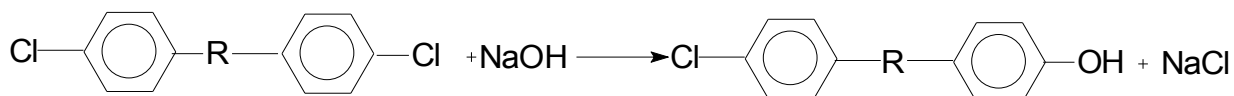
В процессе синтеза обычно используют некоторые неполярные инертные органические растворители для образования с водой азеотропной смеси и последующей отгонки. Эти растворители не оказывают сколь-нибудь существенного влияния на процесс поликонденсации, и таковыми растворителями обычно выступают толуол, хлорбензол или бензол. В настоящей работе при получении олигоформалей, олигокетонов, олигосульфонов и других олигоэфиров из числа перечисленных выше растворителей использован толуол, который легко уходит и уносит с собой выделяющуюся в процессе синтеза воду. Кроме того, он удобен еще и тем, что многократно может быть возвращен в реакционную массу и продолжать образовывать азеотропную смесь.

При синтезе вышеуказанных олигоэфиров реакцией нуклеофильного замещения необходимым условием протекания поликонденсационного процесса является перевод гидроксильной группы под действием некоторых соединений щелочных металлов в O^- -группы, т.е. получение фенолятов.

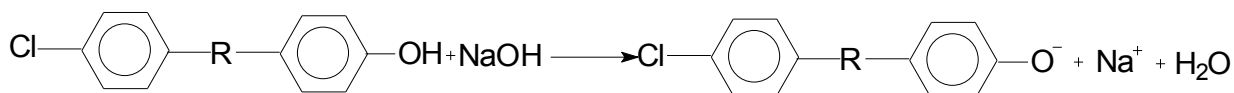
Применение гидроксидов щелочных металлов требует строгого соблюдения эквимольности соотношения гидроксида и диоксисоединения, а само гидроксид рекомендуется вводить в виде концентрированных водных растворов.

Использование в ходе синтеза щелочи в избытке или в недостатке, в отличие от эквимольного количества, может привести к различным ситуациям. Использование двойного избытка щелочи по отношению к диоксисоединению в моль отношении 2:1 приводит к образованию только дифенолятов. Любой недостаток щелочи приводит к образованию монофенолятов вместе с дифенолятами, а монофеноляты способны привести к обрыву цепи при ведении поликонденсационного процесса.

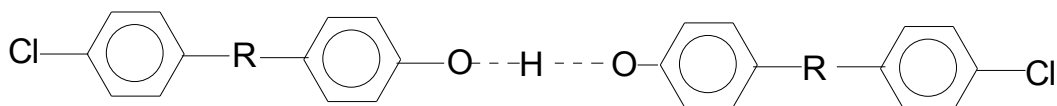
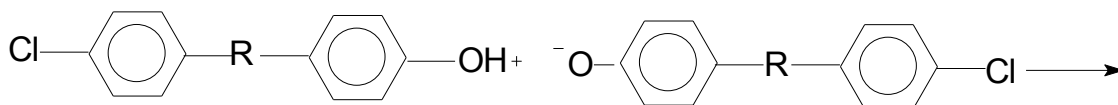
При избытке щелочи возможны следующие варианты реакции:



Из-за практической нерастворимости выделяющейся неорганической соли в диметилсульфоксиде [197-199] реакция становится необратимой



Возможно образование и другого компонента:



В итоге избыток щелочи сверх эквимольного теоретически необходимого будет усиливать в условиях синтеза олигомеров щелочной гидролиз галогенид-компонента, т.е. нарушение эквимольного соотношения между феноксид-анионами и «активированными» галогенидами приведет к разбросу молекулярных масс олигоэфиров, т.е. различной степени конденсации. Избыток щелочи приведет к образованию малоактивного мономера с двумя различными функциональными группами, тем самым произойдет нарушение эквимольности галогенидов и диоксисоединений. При этом не исключено, что

в результате щелочного гидролиза могут образоваться и другие продукты [200].

В многочисленных работах сотрудников КБГУ показано [201-203], что в диметилсульфоксиде ди- и монофеноксидные анионы находятся в состоянии высокой активности, образуя устойчивые комплексы.

В реакциях образования простой эфирной связи в различных апротонных диполярных растворителях на реакционную способность указанных выше анионов понижающе может повлиять межмолекулярная стабилизация феноксидных анионов из-за наличия протонсодержащих соединений.

При получении различных олиго- и полиэфиров обычно используют гидроксиды натрия и калия или их смесь, поскольку их дифеноляты хорошо растворимы в ДМСО в отличие от дифенолятов других щелочных и щелочноземельных металлов.

В ряде работ [193, 204, 205] исследована зависимость активности различных щелочей, используемых для образования дифенолятов, от атомного номера катиона, и обнаружено, что максимальную активность проявляет катион калия. Кроме того, оказалось, что активность дифенолятов натрия достаточна для поликонденсационного процесса получения различных олигоэфиров без каких-либо возможных побочных реакций.

Образованию олигоэфиров заданной степени конденсации препятствует наличие в реакционной среде даже следов соединений с подвижным атомом водорода, таких, как вода, спирт и т.п., поскольку последние способствуют протеканию побочной конкурирующей реакции. Наличие воды обычно способствует гидролизу натриевых фенолятов и образованию гидроксида натрия, а последние вызывают побочные реакции. Гидроксид натрия реагирует с атомом галогена галогенпроизводного, в результате чего образуется соединение с неактивными функциональными группами, что и нарушает эквивалентное соотношение реагирующих исходных мономеров.

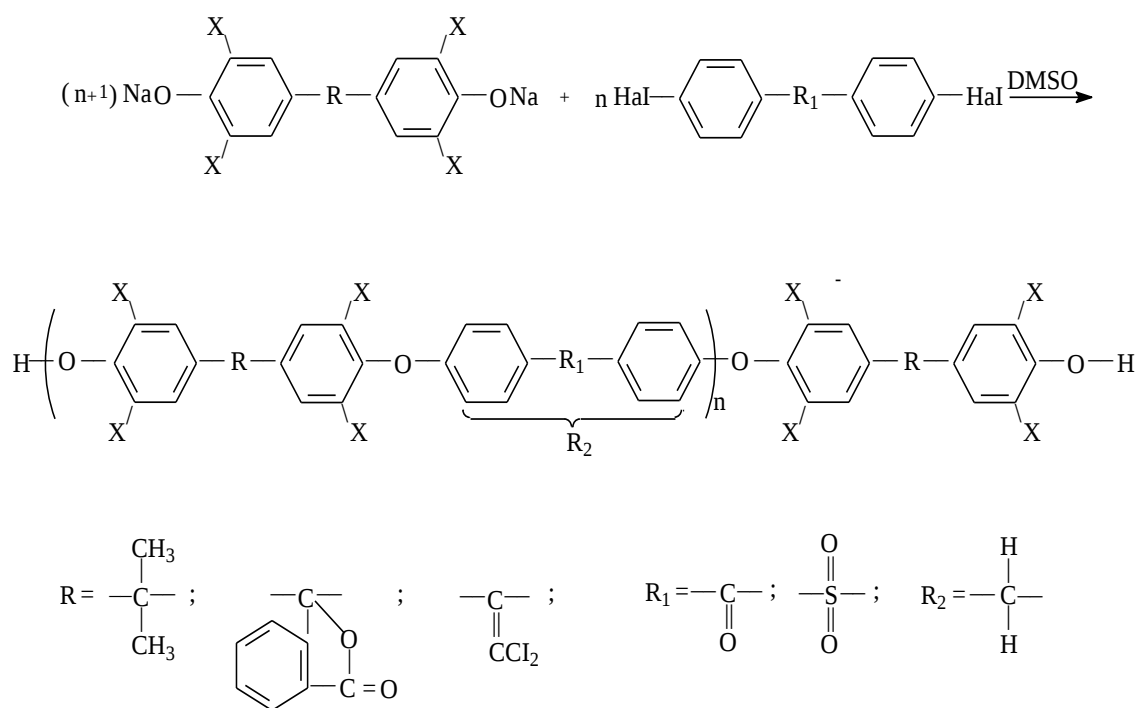
На сегодняшний день нет единого мнения о механизме процесса поликонденсации в таких растворителях, как ДМСО, с участием дигалогенидов

различного строения и причиной тому является малая изученность кинетики подобных процессов.

Имеющиеся в литературе информации по механизму процесса неравновесной поликонденсации при получении полиэфирсульфонов, полиэфиркетонов и других простых полиэфиров в диметилсульфоксиде противоречивы. Основное противоречие состоит в том, что одни [197] утверждают одинаковость реакционной способности двух функциональных групп дигалогенидов, а другие отмечают существенную разницу в реакционной способности этих двух функциональных групп [206, 207].

С учетом общеизвестных закономерностей синтеза олигомеров и найденных оптимальных условий получены олигоэфиры на основе дифенилпропана и 4,4'-дихлордифенилсульфона (ОС-Д); фенолфталеина и 4,4'-дихлордифенилсульфона (ОС-Ф); 4,4'-дихлордифенилсульфона и 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена (ОС-С-2); 4,4'-дихлордифенилкетона и 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилена (ОК-ТБС-2); 4,4'-диоксидифенилпропана и метиленхлорида (ОФ-Д); 3,3-ди(4-оксифенил)фталида и метиленхлорида (ОФ-Ф).

Синтез указанных олигоэфиров можно представить следующим образом. Из исходного диоксисоединения и гидроксида натрия, взятых в соотношениях один моль мономера на два моля гидроксида, получают дифенолят. Далее синтез проводят между дифенолятом и соответствующим дигалогенидом. В качестве органической среды берется диметилсульфоксид, как апротонный диполярный растворитель. Способ синтеза - высокотемпературная поликонденсация в инертном газе (аргон, азот). Схематично реакция проходит следующим образом:



X = Br, H

где n здесь и во всех других формулах имеет значение 1-20. Следует отметить, что соединения со степенью конденсации $n = 1$ нужно рассматривать как достаточно перспективные новые диоксисоединения для поликонденсации при получении полиэфирсульфонов, полиэфиркетонов, поликарбонатов, полиарилатов и ряда других полиэфиров [208-212].

На основе перечисленных выше бисфенолов и дигалогенидов, взятых в различных соотношениях, синтезированы олигоэфиры с различными степенями конденсации, обозначения и формулы которых приведены в таблице 1. В качестве азеотропообразователя использовался толуол, а щелочи - NaOH.

Оптимальной концентрацией мономеров в растворе при синтезе олигомеров является 1-2 моль/л. Концентрации обычно зависят от химического строения исходных мономеров и задаваемой степени поликонденсации олигоэфиров. Низкие концентрации приводят к необоснованно продолжительному ведению синтеза. Высокие концентрации препятствуют количественному удалению воды из-за выпадения дифенолята из раствора, что способствует нарушению эквимольности реагирующих мономеров. Это может также ухудшить перемешиваемость раствора на конечной стадии синтеза.

Таблица 1

Структурные формулы олигомеров и их обозначения

Формула олигомера	Обозначение
	ОС-Д
	ОС-Ф
	ОС-С-2
	ОК-ТБС-2
	ОФ-Д
	ОФ-Ф

Отметим, что все эти процессы являются практически неравновесными, а выход целевого продукта составляет 94 % и более.

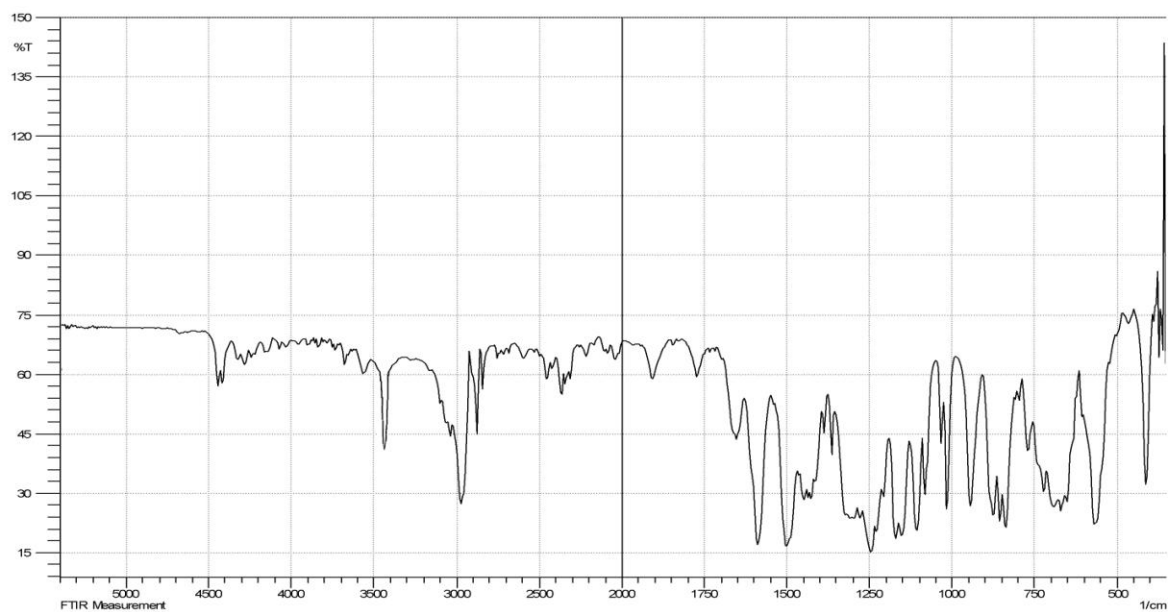


Рис. 1. ИК-спектр олигосульфона на основе 4,4'-дихлордифенисульфона и диана (ОС-10Д)

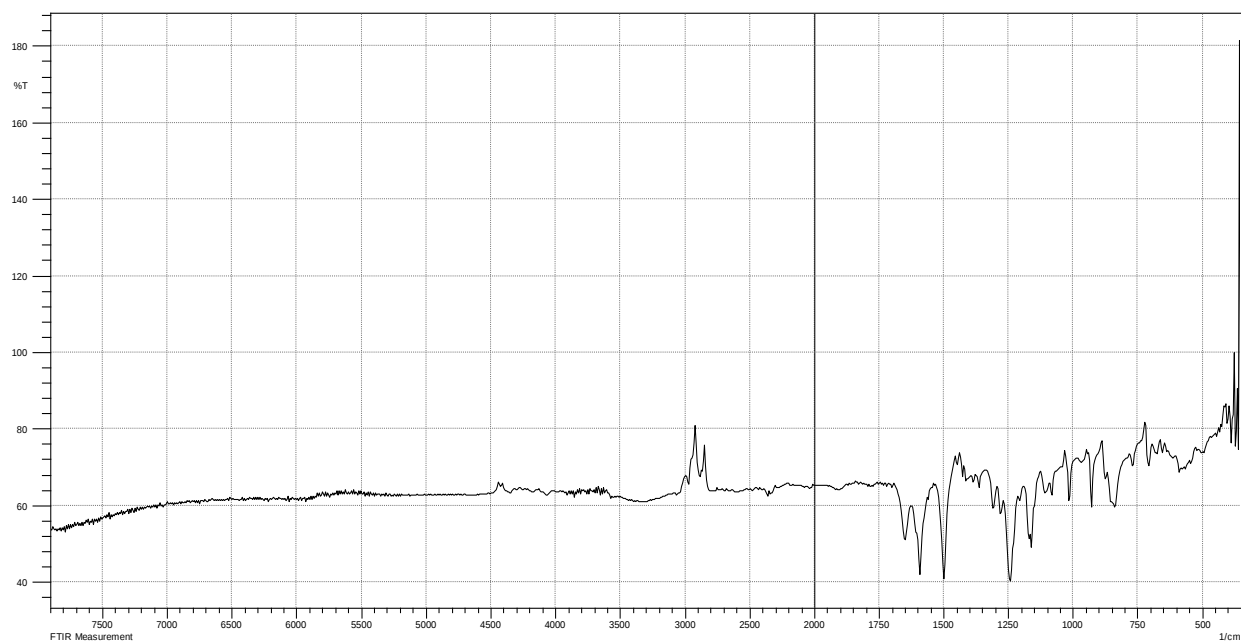


Рис. 2. ИК-спектр олигокетона на основе 4,4'-дихлордифеникетона и 1,1-дихлор-2,2-ди (3,5-дибром-4-оксифенил)этилена (ОК-1ТБС-2).

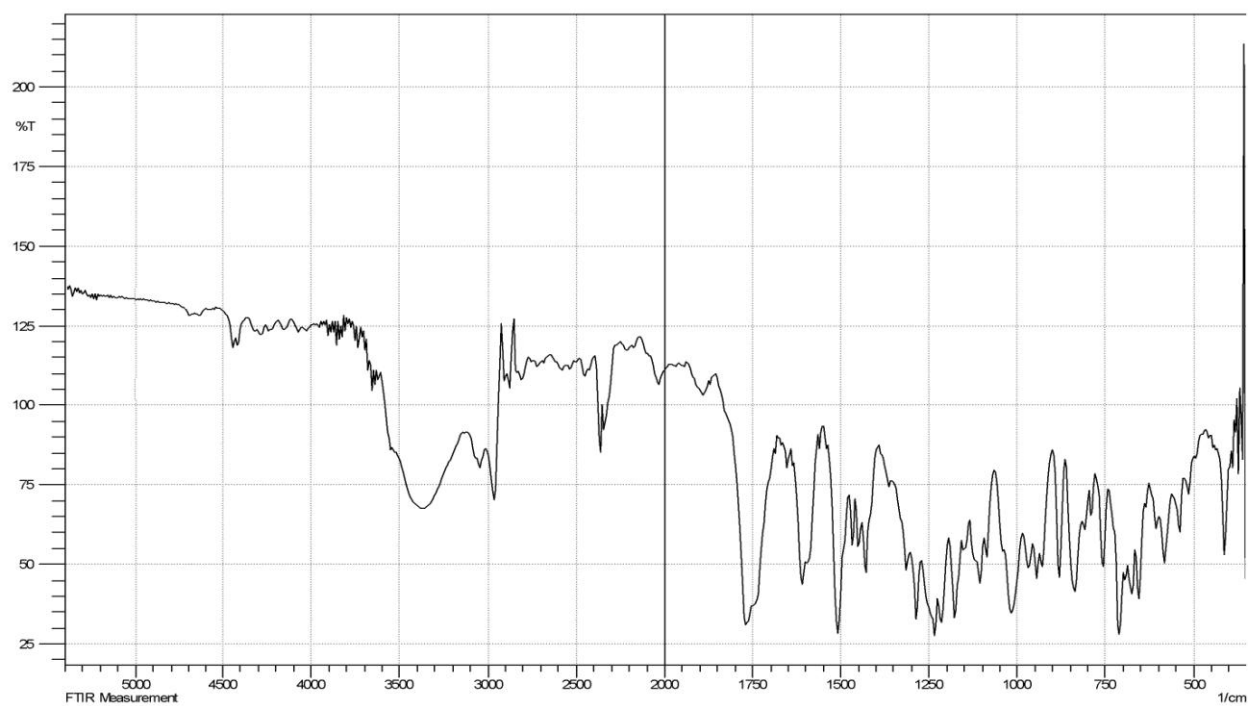


Рис. 3. ИК-спектр олигоформалья на основе фенолфталеина и метиленхлорида (n=1).

Таблица 2

Результаты элементного анализа олигоэфиров

Олигомер	Вычислено, %		Найдено, %	
	С	Н	С	Н
ОС-1Д	75,15	5,68	74,55	5,45
ОС-10Д	73,50	5,19	73,38	4,77
ОС-20Д	73,45	5,15	73,16	4,89
ОС-1Ф	73,55	4,25	73,90	4,35
ОС-10Ф	72,41	3,92	72,02	4,15
ОС-20Ф	72,33	3,87	72,05	4,01
ОС– 1С – 2	61,94	3,42	61,61	3,55
ОС – 5С – 2	62,76	3,33	62,55	3,48
ОС– 10С – 2	62,91	3,31	62,00	3,54
ОС– 20С – 2	62,99	3,30	61,31	3,49
ОФ-1Д	79,50	6,91	79,01	6,79
ОФ-10Д	79,93	6,79	79,02	6,84
ОФ-20Д	80,01	6,80	79,65	6,92
ОФ-1Ф	75,96	4,40	75,64	4,51
ОФ-10Ф	76,24	4,30	76,13	4,21
ОФ-20Ф	76,37	4,34	75,10	4,16
ОК– 1ТБС – 2	35,95	1,30	35,41	1,24
ОК– 5ТБС – 2	40,10	1,41	40,61	1,47
ОК– 10ТБС – 2	40,92	1,55	40,43	1,40
ОК– 20ТБС – 2	41,34	1,54	40,20	1,60

Таблица 3

Свойства олигомеров

Олигомеры	n	Выход, %	T _{разм.} , °C	Расчетная ММ	Содержание ОН- групп, %	
					Выч.	Найд.
ОС-1Д	1	95	85-86	670,7	5,05	5,10
ОС-10Д	10	96	175-176	4653,8	0,73	0,77
ОС-20Д	20	97	184-186	9078,3	0,38	0,36
ОС-1Ф	1	96	200-201	850,7	4,01	4,05
ОС-10Ф	10	97	259-261	5644,0	0,60	0,62
ОС-20Ф	20	97	290-392	10969,7	0,31	0,28
ОС-1С-2	1	94	120-121	776,3	4,36	4,32
ОС-5С-2	5	96	141-142	2757,8	1,21	1,25
ОС-10С-2	10	95	170-172	5233,8	0,63	0,66
ОС-20С-2	20	95	180-183	10188,5	0,30	0,31
ОК-1ТБС-2	1	94	113-114	1371,3	2,45	2,42
ОК-5ТБС-2	5	95	110-111	4471,3	0,72	0,74
ОК-10ТБС-2	10	97	101-103	8345,7	0,38	0,40
ОК-20ТБС-2	20	98	88-91	16094,8	0,21	0,20
ОФ-1Д	1	97	44-45	468,4	7,25	7,21
ОФ-10Д	10	97	54-55	2631,2	1,28	1,31
ОФ-20Д	20	97	141-144	5034,2	0,69	0,69
ОФ-1Ф	1	96	49-50	648,5	5,25	5,28
ОФ-10Ф	10	97	104-105	3621,8	0,93	0,95
ОФ-20Ф	20	98	156-159	6925,1	0,48	0,49

На ИК-спектрах соответствующих олигомеров (рис.1-3) обнаружены полосы поглощения для простых эфирных связей - 1135 см^{-1} ; изопропилиденовой группы - $2960\text{-}2980\text{ см}^{-1}$; гидроксильных групп- $3300\text{-}3600\text{ см}^{-1}$; кето-группы $1600\text{-}1675\text{ см}^{-1}$; лактонной группы $1710\text{-}1760\text{ см}^{-1}$, $2960\text{-}2980\text{ см}^{-1}$; сульфо-группы в области $560\text{-}570$, $1150\text{-}1170$, 1250 и 1300 см^{-1} ; группы $> \text{C} = \text{CCl}_2$ в области 980 см^{-1} , группы $\text{C}-\text{Br}$ в области $600 - 500\text{ см}^{-1}$.

Для подтверждения строения синтезированных олигоэфиров проведены элементный анализ (табл. 2) и рентгеноструктурный анализ. Для этого же теоретически рассчитаны и экспериментально найдены концевые функциональные группы (табл. 3). Там же даны температуры размягчения и молекулярные массы олигомеров.

Рентгеноструктурный анализ синтезированных образцов показал, что все полученные олигомеры являются аморфными (рис.4). Дифрактограммы других олигоэфиров аналогичны.

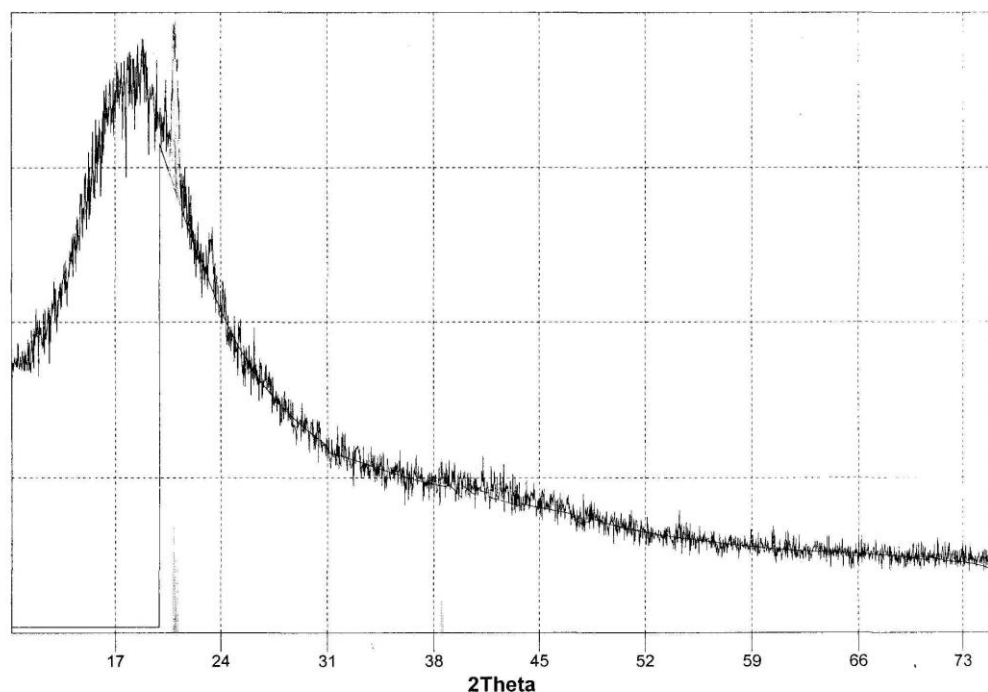


Рис. 4. Дифрактограмма олигосульфона на основе 4,4'-диоксидифенилпропана и 4,4'-дихлордифенилсульфона ($n=1$)

Подтверждением образования олигомеров ожидаемого строения является наличие на ИК-спектрах полос поглощения соответствующих групп и связей, а также совпадение количеств гидроксильных групп и отдельных составных атомов, экспериментально найденных и рассчитанных. Не менее убедительным подтверждением образования предполагаемых структур олигоэфиров является получение на их основе поликонденсационных полиэфиров. Низкотемпературной поликонденсацией из синтезированных олигомеров и эквимольной смеси дихлорангидридов фталевых кислот синтезированы блок-сополиэфиры с высокими показателями приведенной вязкости (0,60-1,85 дл/г). Это подтверждает также достаточно высокую активность полученных олигомеров в условиях поликонденсации.

ГЛАВА III. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕНАСЫЩЕННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ

3.1. Полиэфирсульфоны и полиэфиркетоны

В настоящее время синтезировано огромное количество полиэфирсульфонов (ПЭС) и полиэфиркетонов (ПЭК) различной структуры и разработаны способы их получения. Подавляющее большинство научных работ по созданию подобных материалов посвящено изучению закономерностей синтеза и глубокому исследованию эксплуатационных характеристик полиэфиров.

Огромное внимание многих исследователей к проблеме синтеза полиэфирсульфонов и полиэфиркетонов тепло- и термостойких полимеров связано с большой перспективой этих классов полимеров. Немаловажны также попытки значительного улучшения их физико-химических свойств, так и усовершенствования методов их получения. Эти работы направлены на решение как научных, так и прикладных проблем.

Из большого числа способов получения полиэфирсульфонов и полиэфиркетонов особое внимание заслуживают реакции нуклеофильного замещения. Данная реакция позволяет получать полимеры различного состава и строения, что достигается за счет использования большого числа различных диоксисоединений ароматического характера. Актуальными остаются также попытки усовершенствования способов получения указанных полиэфиров. Здесь следует отметить возможности использования олигомеров различного характера в качестве исходных диоксисоединений. Дальнейшее продолжение исследований в этом направлении даст возможность получить блоксополиэфиры, содержащие блоки ПЭК и ПЭС, а также блоки других полимеров: гибких или жесткоцепных, гидрофильных или гидрофобных и т.д., что позволит получить полиэфиры с набором уникальных свойств.

Получение ароматических полиэфирсульфонов высокой молекулярной массы не требует особых условий синтеза и проходит при достаточно мягких условиях и за достаточно короткое время.

Синтез высокомолекулярного полиэфиркетона по реакции нуклеофильного замещения S_N2 в растворителях апротонного характера с использованием наиболее доступного 4,4'-дихлорбензофенона, в том числе и в ДМСО, протекает медленно ($\tau > 30$ час). Имеется информация по активности атомов галогенов в подобных соединениях: $F \gg Cl > Br > J$ [213].

При использовании фторсодержащих соединений высокая скорость поликонденсации связана с тем фактором, что атом углерода ароматического ядра, при котором имеется атом фтора, становится более электроположительным из-за большего сродства галогена к электрону и атакуется легче нуклеофильной частицей. Разные авторы низкую активность дихлорбензофенона при поликонденсационных процессах объясняют различными причинами: за счет процесса гидролиза, возможной возгонки дихлорпроизводного дифенилкетона, за счет образования малоактивных продуктов и координационных систем [205, 202].

Упрощение способа синтеза блок-сополиэфиркетонов являлась одной из основных целей настоящей работы. Немаловажным было также исследовать возможности использования малоактивного, более доступного и относительно дешевого дихлордифенилкетона в поликонденсационном процессе, а также разработка новых методов синтеза блок-сополиэфиркетонов в различных органических растворителях и при оптимальных температурных режимах с использованием вышеуказанного дигалогенида. В конечном итоге все эти исследования должны были значительно удешевить конечные продукты. По ходу настоящей экспериментальной работы также предпринята попытка воздействия на физико-химические свойства полиэфиркетонов за счет регулирования степеней конденсации различных олигокетонов.

Низкие значения молекулярных масс полиэфиркетонов, получаемых в диметилсульфоксиде, можно объяснить следующим образом:

- во-первых, это связано с тем фактором, что полиэфиркетоны с высокой молекулярной массой в диметилсульфоксиде не растворяются. Естественно, макромолекулы, достигнув определенной степени конденсации, пе-

рестают быть растворимыми и выпадают в осадок. Система становится двухфазной и макромолекулы перестают удлиняться, т.е. поликонденсационный процесс останавливается, когда степени конденсации достигают примерно 25-30. При этом раствор полимера перестает быть прозрачным, а высаженные полимеры имеют приведенную вязкость не более 0,25-0,30 дл/г.

- во-вторых, диметилсульфоксид уже при 180 °С начинает разлагаться, а данной температуры явно недостаточно для активизации достаточно мало-активного 4,4'-дихлорбензофенона.

Данную задачу можно решить различными путями: выбором различных органических растворителей с более высокими показателями температурами кипения; получение полиэфиров высокой молекулярной массы, заранее синтезировав нужный олигоэфир; подбор другого диполярного апротонного растворителя с лучшей растворяющей способностью по отношению к данным полиэфирам.

Синтез полиэфиркетонов через предварительную стадию получения олигомера представляется достаточно перспективным по ряду следующих соображений. Данный метод позволит заменить дорогостоящий импортный 4,4'-дифтордифенилкетон на относительно недорогой и доступный 4,4'-дихлордифенилкетон, при этом синтез можно будет проводить за более короткое время и в более мягких температурных режимах. Следует отметить, что такой подход к синтезу полиэфиркетонов позволит на первом этапе проводить синтез в диметилсульфоксиде или смеси растворителей при получении полимера. Таким образом, можно будет существенно понизить себестоимость конечных продуктов.

Имеющиеся в литературе информации по механизму процесса неравновесной поликонденсации при получении полиэфирсульфонов, полиэфиркетонов и других простых полиэфиров в диметилсульфоксиде противоречивы.

В ряде работ [202, 205] на основании исследования кинетики реакции поликонденсации между дифенолятами натрия или калия и 4,4' –

дихлордифенилсульфоном при получении полиэфирсульфона показано, что данная реакция является реакцией второго порядка, т.е. скорость поликонденсационного процесса зависит от концентрации обоих реагирующих мономеров.

Основные закономерности синтеза, в том числе и механизм, более подробно исследованы при получении полисульфона реакцией взаимодействия 4,4'-дихлордифенилсульфона и дифенилолпропана. Однако, в литературе имеются информации по механизму процесса неравновесной поликонденсации при получении полиэфирсульфонов, полиэфиркетонов и других простых полиэфиров в диметилсульфоксиде, которые противоречивы. Основное противоречие состоит в том, что некоторые ученые [202] утверждают одинаковость реакционной способности двух функциональных групп дигалогенидов, а другие отмечают существенную разницу в реакционной способности этих двух функциональных групп [214, 215].

Имеется также мнение [205] о вероятности образования некоторых координационных систем по ходу синтеза между концевыми группами мономеров, что негативно влияет на реакционную способность реагирующих веществ.

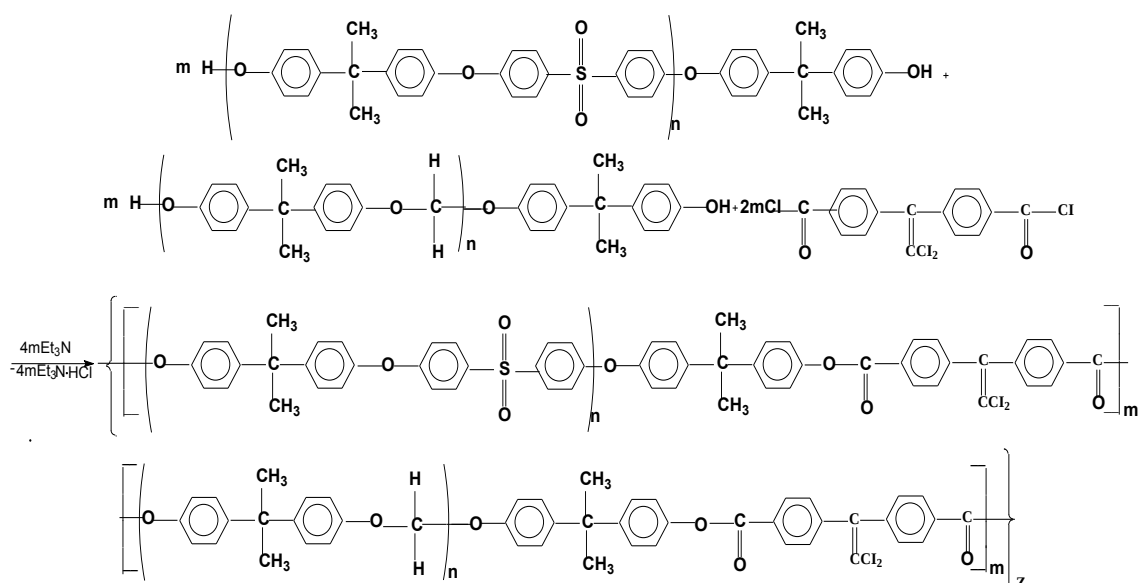
В работе [216], исследуя высокотемпературную неравновесную поликонденсацию на примере получения полиариленэфиркетонов, авторы предположили, что реакция солей диоксисоединений с дигалогенбензофеноном может проходить по двум механизмам: $S_{N2_{аром}}$ и радикальному. По первому механизму фтор замещается значительно быстрее, чем хлор. При получении полиариленэфиркетонов, когда вместо дифторпроизводного бензофенона в качестве дигалогенида использовался дихлопроизводный, повысить молекулярную массу полимера за счет увеличения времени реакции не удалось. Предполагают, что на конце растущей цепи образуется нереакционноспособная бензофеноновая группировка, и цепь обрывается в результате восстановительного отщепления хлора. Вклад восстановительного отщепления зави-

сит от строения диоксисоединения и используемого органического растворителя.

Из всего сказанного выше следует, что однозначного мнения о кинетике и механизме реакции образования простых ароматических полиэфиров в апротонном диполярном растворителе нет. Вышеизложенные неопределенности в реакциях бисфенолов с дигалогенбензофенонами побудило вернуться к этим вопросам с целью нахождения оптимальных вариантов синтеза полиэфиркетонов и полиэфирсульфонов и изучения их характеристик, а также исследования необходимых условий синтеза для получения блок-сополимеров через стадию получения олигомеров с активными концевыми гидроксильными группами, с использованием различных подходов к синтезу.

3.1.1. Синтез полисульфонформалей на основе олигосульфонов и олигоформалей

Установлено, что степень завершенности поликонденсационных процессов во многом зависит от строения исходных мономеров. Сочетая несколько мономеров, можно существенно изменять основные эксплуатационные характеристики данных полимеров. Анализ литературных источников показал, что для получения различных ароматических блок- и сополиэфиров обычно используют различные сочетания исходных диоксисоединений. Иной вариант варьирования мономеров в макромолекулярной цепи: сочетание двух и более олигомеров, содержащих остатки интересующих нас мономеров, в данном случае бисфенолов. Сочетанием структур диановых олигосульфонов и олигоформалей и получение на их основе полиэфиров с ненасыщенной дихлорэтиленовой группой можно получить полимерные материалы, обладающие комплексом ценных свойств. С этой целью, получены полисульфонформали [217] по следующей схеме:



Полисульфонформали (ПСФ) получены акцепторно-каталитической поликонденсацией с использованием триэтиламина в качестве катализатора реакции и акцептора низкомолекулярного продукта. Органической средой служил 1,2-дихлорэтан. При получении полисульфонформалей с дихлорэтиленовой связью кислотным компонентом выступил хлорангидрид 1,1-дихлор-2,2-ди(п-карбоксифенил)этилена (ХАЭТИК). Полимеры получены с количественным выходом (94-97 %) и высокими показателями приведенной вязкости (1,12-1,67 дл/г). Наиболее высокие показатели вязкости показали полиэферы на основе олигомеров с наименьшей степенью конденсации, что подтверждает большую реакционную способность коротких олигоэфиров. При получении полиэфиров на основе олигомеров с $n=1$ раствор полимера нужно разбавить в 2-3 раза для сохранения растворимости полимера и исключения гелеобразования. Это говорит о высокой активности данных олигоэфиров. При использовании олигоэфиров с $n=10$ и 20 для получения полиэфиров в разбавлении нет необходимости и не наблюдается следов гелеобразования.

Полисульфонформали отличаются повышенной растворимостью в хлорированных органических растворителях. Из раствора низкокипящих растворителей они дают гибкие и прозрачные пленки. На этих пленках изучены термические и механические свойства полиэфиров.

Как и в остальных случаях, настоящие полиэфиры исследованы с использованием ИК-спектроскопии, элементного анализа и турбидиметрического титрования (рис. 5). Высокие показатели выхода и приведенной вязкости полисульфонформалей подтверждают завершение поликонденсационного процесса.

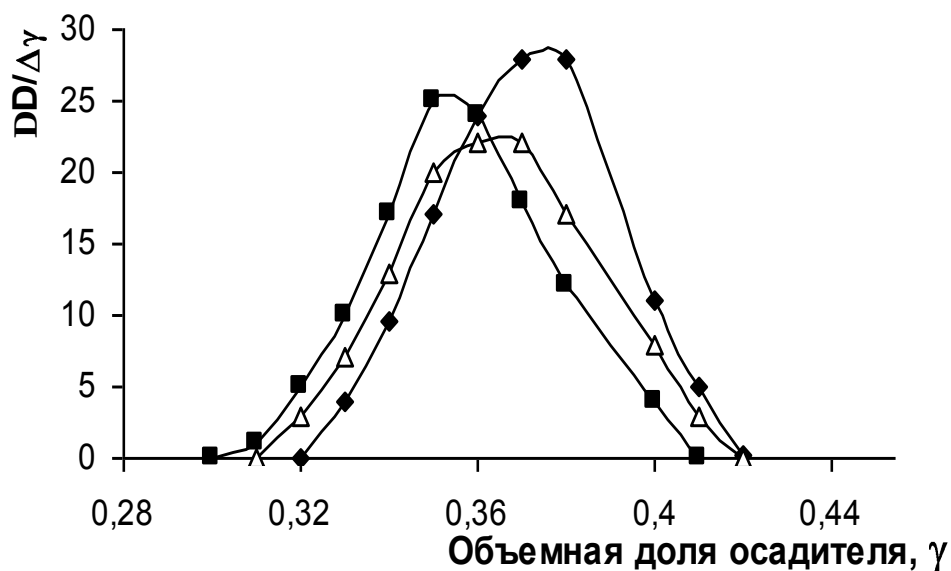


Рис. 5. Дифференциальные кривые турбидиметрического титрования полисульфонформалей: ОС-1Д+ОФ-1Д (■)
ОС-10Д+ОФ-10Д (Δ)
ОС-20Д+ОФ-20Д (◆)

На ИК- спектрах имеются полосы поглощения простой эфирной связи (1135 см^{-1}), сложноэфирной группы ($1735, 1750\text{ см}^{-1}$), алифатически-ароматической простой связи ($3050, 1580, 1500$ и ниже 1240 см^{-1}) и нет полос, соответствующих ОН- группам ($3600\text{-}3300\text{ см}^{-1}$).

Дифференциальные кривые турбидиметрического титрования свидетельствуют об образовании блок-сополиэфиров, а не смеси полиэфиров (рис.5). Смещение порога коагуляции в сторону больших объемов осадителя с ростом степени конденсации олигоэфиров свидетельствует об улучшении растворимости полимеров.

Ниже в таблице приведены некоторые свойства полученных полиэфиров.

Таблица 4

Свойства полисульфонформалей

№№	Полимеры	T _с , °C	T _{тек} , °C	ТГА, °C			σ _р , МПа	ε _р , %	КИ, %
				2 %	10 %	50 %			
1	ОС-1Д+ ОФ-1Д	151	240	366	452	522	84,0	12,4	36,5
2	ОС-10Д+ ОФ-10Д	146	231	370	484	517	77,5	16,9	31,5
3	ОС-20Д+ОФ-20Д	141	213	390	491	520	73,1	18,1	27,0
4	ОС-1Ф+ОФ-1Ф	170	295	383	445	520	75,9	17,2	34,5
5	ОС-10Ф+ОФ-10Ф	165	280	402	450	519	71,5	20,5	29,5
6	ОС-20Ф+ ОФ-20Ф	156	274	400	466	521	70,6	21,7	27,0
7*	ОС-1Ф+ОФ-1Ф	169	234	382	407	431	69,5	17,1	26,0
8*	ОС-10Ф+ОФ-10Ф	153	217	391	420	455	70,7	19,6	25,0
9*	ОС-20Ф+ ОФ-20Ф	150	212	398	438	493	70,2	21,9	24,5

ПСФ образцов 1-6 содержат остатки ХАЭТИК.

*ПСФ образцов 7-9 содержат остатки фталевых кислот (ДХАТ/ИК = 50:50).

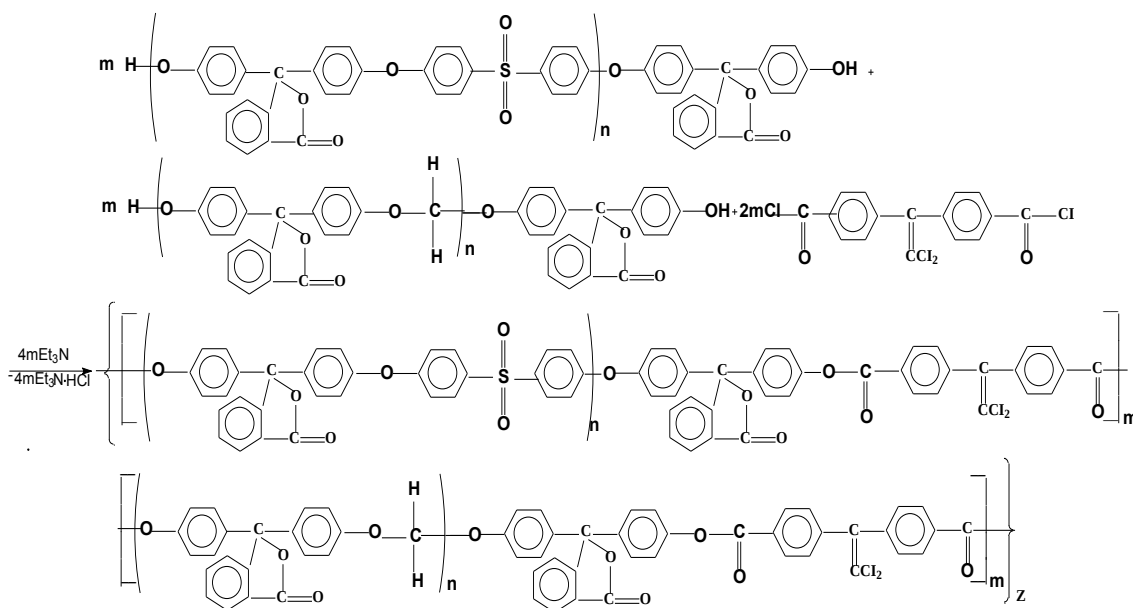
При сравнении показателей термоокислительной стойкости полиэфиров можно отметить, что с ростом длины исходных олигомеров данная характеристика улучшается. Это объясняется уменьшением в структуре макромолекул доли менее термически устойчивых сложноэфирных групп и увеличением доли устойчивых простых эфирных связей. Температуры 50%-ной потери массы для образцов уже существенно не отличаются, что, вероятно можно объяснить большим структурированием полиэфиров, где доля ненасыщенной дихлорэтиленовой группы больше, а она больше в полиэфирах на основе олигомеров с n=1.

Уменьшение показателя разрывной прочности и увеличение относительного удлинения при разрыве полиэфиров в ряду с удлинением исходных олигомеров объясняется как уменьшением вклада жесткоцепной арилатной части, остатков кислотного компонента, так и насыщением макроцепи гибкой простой эфирной связью. Кроме этого, уменьшение содержания полярных

=C=CCl₂-групп также способствует такому ходу изменения деформационно-прочностных характеристик, т.е. понижению прочности на разрыв и повышению значения относительного удлинения.

Как известно, на огнестойкость существенно влияет наличие атомов галогена в макроцепи полимеров. Так, в данном ряду с переходом от полиэфиров на основе олигомеров с n=1 к n=20 значение кислородного индекса понижается на 6,5%, что связано с падением концентрации тех же =C=CCl₂-групп. Образцы полимеров на пламени горят, но не поддерживают горение и сами не являются вторичными источниками воспламенения.

Синтезированы и охарактеризованы также полисульфонформали [218] на основе фенолфталеиновых олигосульфонов и олигоформалей, полученные по следующей схеме (полимеры 4-6 табл.4):



ПСФ получали низкотемпературной поликонденсацией в дихлорэтано при комнатных условиях. В качестве акцептора-катализатора использован триэтиламин, а кислотного компонента - дихлорангидрид 1,1-дихлор-2,2-ди(п-карбоксифенил)этилена. Полимеры получены с количественным выходом (97-98 %) и высокими показателями приведенной вязкости (0,71-1,10 дл/г). Состав, строение и получение полиэфирформалей ожидаемой структуры доказано данными элементного анализа, ИК-спектроскопии (наличие по-

лос поглощения для $C=CCl_2$ -групп в области 980 см^{-1} и отсутствие полос для ОН-групп) и турбидиметрического титрования.

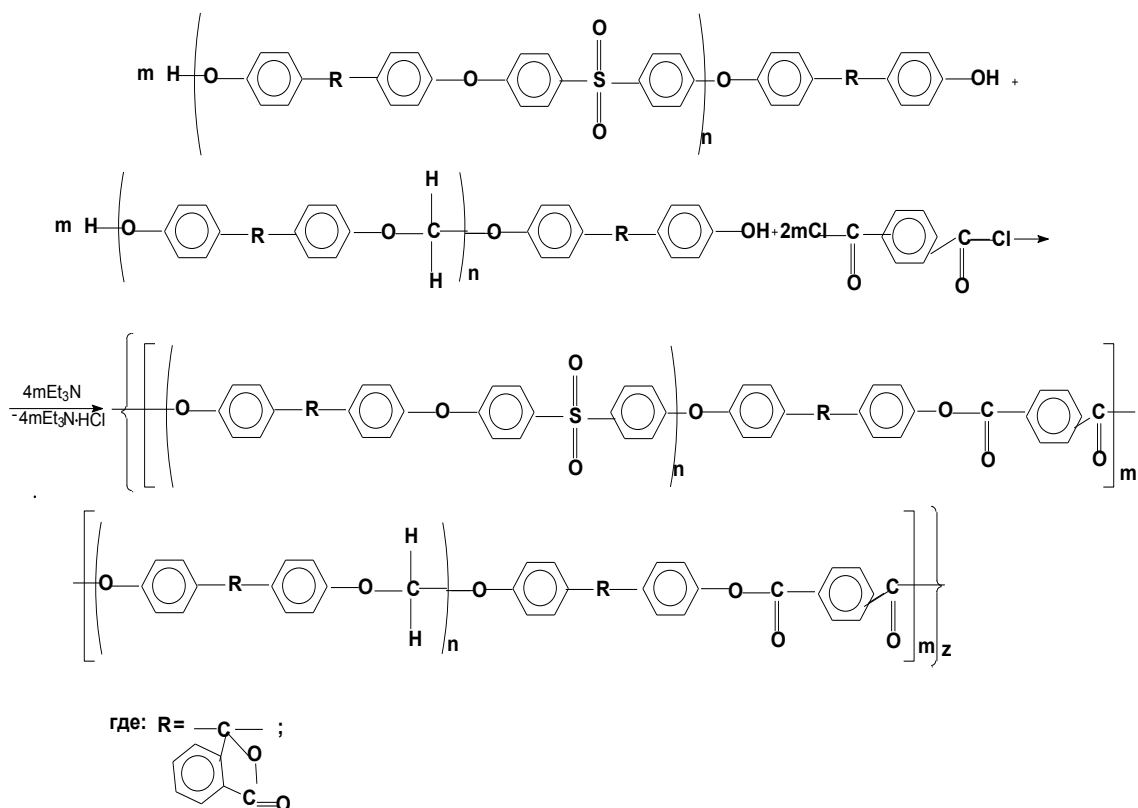
В ряду полисульфонформалей на основе фенолфталеиновых олигосульфонов и олигоформалей справедливы все закономерности, установленные для ряда ПСФ на основе диановых олигомеров. Сравнение некоторых свойств этих рядов полимеров показывает, что ПСФ на основе фенолфталеиновых олигомеров характеризуются более высокими показателями температур стеклования и текучести, а также термостойкостью на начальной стадии испытания. На уровне 10 %-ной потери массы и выше показатели термостойкости для двух рядов уже сравниваются, что, вероятно, является результатом образования полиэфиров сетчатой структуры. Образование полиэфиров сетчатой структуры за счет раскрытия двойных связей дихлорэтиленовой группы ранее было показано в работе [171].

Сравнение данных рядов также показывает, что фенолфталеинсодержащие полисульфонформали по прочности на разрыв и огнестойкости несколько уступают ПСФ на основе диановых олигосульфонов и олигокетонов. При этом данные показатели остаются на достаточно высоком уровне ($\sigma_p = 70,1\text{--}74,4\text{ МПа}$, $KI=27,5\text{--}34,0\%$).

Для сравнения полисульфонформалей с ненасыщенной дихлорэтиленовой группой и без нее получены полиэфиры на основе тех же фенолфталеиновых олигосульфонов и олигоформалей, где в качестве кислотного компонента использована эквимольная смесь дихлорангидридов изо - и терефталевой кислот (полимеры 7-9, табл.4). Сравнение показателей этих полимеров корректно по причине сходства строения и одинаковых вязкостных показателей. Такое сравнение представляет интерес с точки зрения выяснения вклада $C=CCl_2$ -группы в показатели некоторых физико-химических свойств полимеров.

Полисульфонформали получены методом низкотемпературной поликонденсации в среде дихлорэтана при $20\text{--}25\text{ }^{\circ}\text{C}$ с использованием триэтиламина в качестве акцептора-катализатора [219]. Полимеры синтезированы с

выходом 95-98 % и высокими показателями приведенной вязкости (0,66-1,28 дл/г) по следующей схеме:



Состав, строение и получение полиэфирформалей ожидаемой структуры подтверждено результатами турбидиметрического титрования, ИК-спектроскопии и элементного анализа. Наличие одного максимума на дифференциальных кривых титрования, а также полос поглощения для сложноэфирных групп и отсутствие полос для ОН-групп в спектрах подтверждают предполагаемую структуру полимеров.

Сравнение полисульфонформалей на основе 1,1-дихлор-2,2-ди(п-карбоксифенил)этилена и смеси хлорангидридов тере – и изофталевой кислот (ДХАТ/ИК) показывает, что ненасыщенные ПСФ имеют значительное преимущество по теплостойкости. При сравнительно одинаковых значениях температур стеклования, температуры плавления ненасыщенных ПСФ на 63-65 °С выше, что повышает температурные режимы использования указанных полимеров. Вероятно, одной из основных причин столь больших разниц в температурах текучести является наличие в структуре ненасыщенных ПСФ

дихлорэтиленовой группы, которая способна при 200 °С и выше давать полимеры сетчатой структуры [171].

Этим же объясняется более высокая термостойкость ПСФ на основе ХАЭТИК. Подтверждением этому является тот факт, что при одинаковых значениях 2 %-ной потери массы, 10 и 50 %-ные потери массы происходят уже при значительно более высоких температурах. Так, разницы в термоокислительной деструкции составляют 13-34 °С (10 %-ная потеря массы) и 26-76 °С (50 %-ная потеря массы).

По механическим свойствам полимеры существенно не отличаются. Некоторая разница в разрывной прочности для ПСФ на основе олигомеров с $n=1$ в пользу ненасыщенных полиэфиров можно объяснять насыщением их структур полярными CCl_2 - группами.

Для полимеров пластическое течение обычно связано с критическим сдвиговым напряжением структурных единиц за счет дислокаций. Кинетические затруднения дислокаций вызываются различными полярными атомами и группами атомов, которые могут быть в качестве боковых привесок у макромолекул. В полисульфонформалах на основе хлорангидрида 1,1-дихлор-2,2-ди(4-карбоксифенил)этилена такими полярными группами являются CCl_2 - группы. Именно наличие данных групп придает большую разрывную прочность полимерам на основе ХАЭТИК в отличие от полимеров на основе эквимольной смеси хлорангидридов изо- и терефталевой кислот.

Для всех трех синтезированных рядов ПСФ характерно, что с увеличением длины исходных олигомеров показатели разрывной прочности падают, что, вероятно, связано как с разрыхлением, так и с падением молекулярной массы полисульфонформалей. Наблюдающееся при этом повышение показателя относительного удлинения не противоречит предполагаемой закономерности изменения плотности упаковки макроцепи в рядах полиэфиров. Это дополнительно подтверждается и данными турбидиметрического титрования, которые показывают улучшение растворимости полисульфонформалей с удлинением исходных олигосульфонов и олигокетонов.

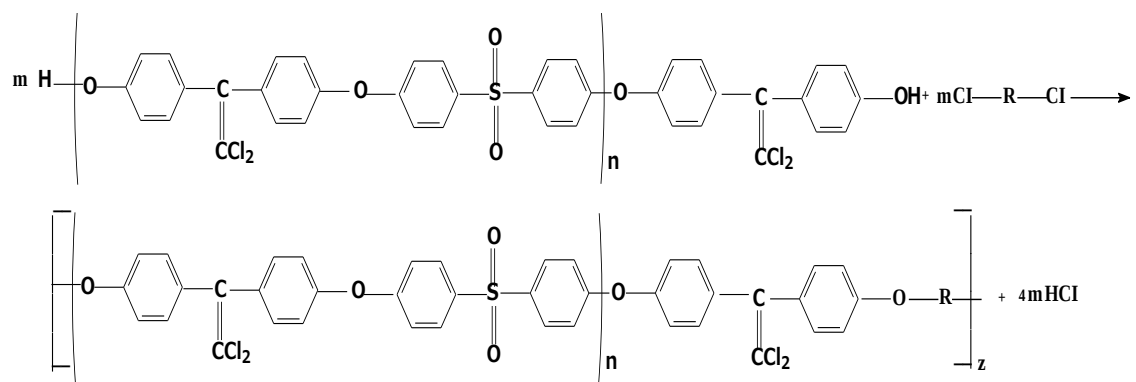
Полисульфонформали на основе дихлорангидридов ДХАТ/ИК значительно уступают полиэфирам, содержащим дихлорэтиленовые группы, и значения кислородного индекса находятся в пределах 24,0-26,0 %.

Следует также отметить, что закономерности изменения свойств, обнаруженные для первых двух рядов ПСФ на основе дихлорангидрида ХАЭТИК, полностью соблюдаются и в ряду полиэфиров на основе дихлорангидридов ДХАТ/ИК.

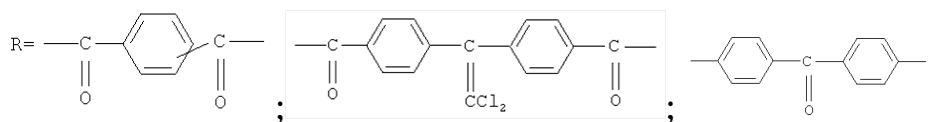
По всем исследованным свойствам для трех рядов полисульфонформалей можно заключить, что полиэфиры на основе диановых олигосульфонов и олигоформалей выгодно отличаются от других, а ПСФ на основе эквимольной смеси дихлорангидридов тере - и изофталевой кислот практически по всем показателям уступают остальным, содержащим дихлорэтиленовую группу.

3.1.2. Синтез простых и сложных полиэфиров на основе олигосульфонов, содержащих дихлорэтиленовую группу

На основе 1,1- дихлор-2,2-ди(п-оксифенил)этилена в настоящей работе синтезированы олигосульфоны различной степени конденсации [220]. С использованием этих олигомеров различными поликонденсационными методами синтезированы простые и сложные полиэфиры [221] по следующей общей схеме:



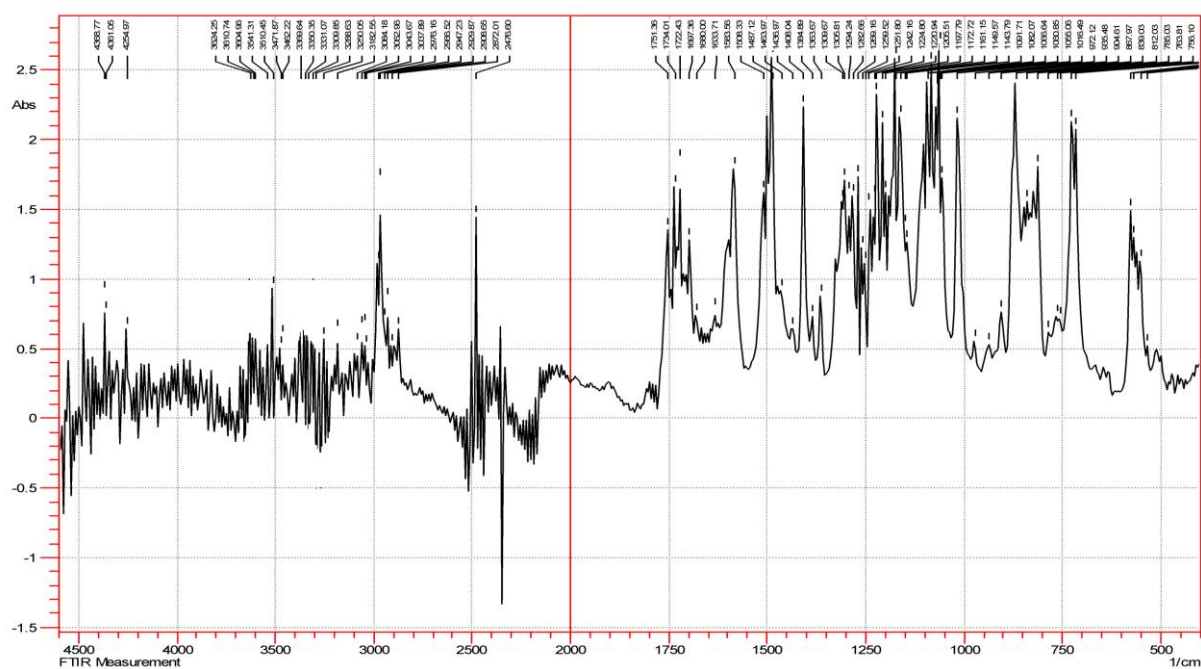
где



$n = 1-20$.

Некоторые закономерности и условия синтеза различных полиэфир-сульфонов изучены в работе [171]. С учетом этих закономерностей и условий синтеза полисульфонарилаты (ПСА) получены акцепторно-каталитической поликонденсацией в среде дихлорэтана. В качестве кислотных компонентов использованы дихлорангидриды тере – и изофталевых кислот в эквимольных соотношениях (ДХАТ/ИК), а также дихлорангидрид 1,1-дихлор-2,2-ди(*n*-карбоксифенил)этилена. Полисульфонкетоны (ПСК) получены высокотемпературной поликонденсацией в среде диметилацетамида (или диметилсульфоксида), а в качестве дигалогенида использован 4,4'-дифторбензофенон (ДФБФ).

Состав и строение синтезированных ПСА и ПСК подтверждены элементным анализом, ИК-спектроскопией (рис.6,7), турбидиметрическим титрованием и рентгеноструктурным анализом. В ИК-спектрах имеются полосы поглощения для простой ($920-940\text{ см}^{-1}$) и сложной ($1200-1250$, 1735 , 1740 см^{-1}) эфирных связей, группы $>\text{C}=\text{CCl}_2$ (980 см^{-1}), сульфонильной группы олигосульфонов ($560-570$, $1150-1170$, 1290 , 1300 , 1320 см^{-1}), кетогруппы (1665 см^{-1}), что подтверждает получение полиэфиров предполагаемой структуры.



творителях. Нахождение порога коагуляции для ПСА и ПСК на основе олигомеров с $n=20$ по сравнению с полиэфирами на основе олигомеров с $n=1$ в области больших объемов осадителя подтверждают лучшую растворимость первых.

Проведенными рентгеноструктурными исследованиями определены фазовые состояния полученных полиэфиров. Исследования проводились на пленочных образцах на дифрактометре ДРОН-6. Результаты подтвердили, что образцы полученных блок-сополисульфонарилатов и блок-сополиэфирсульфонкетонов в исходном состоянии имеют аморфную структуру. Рентгенограммы некоторых образцов полиэфиров даны на рисунках 8, 9.

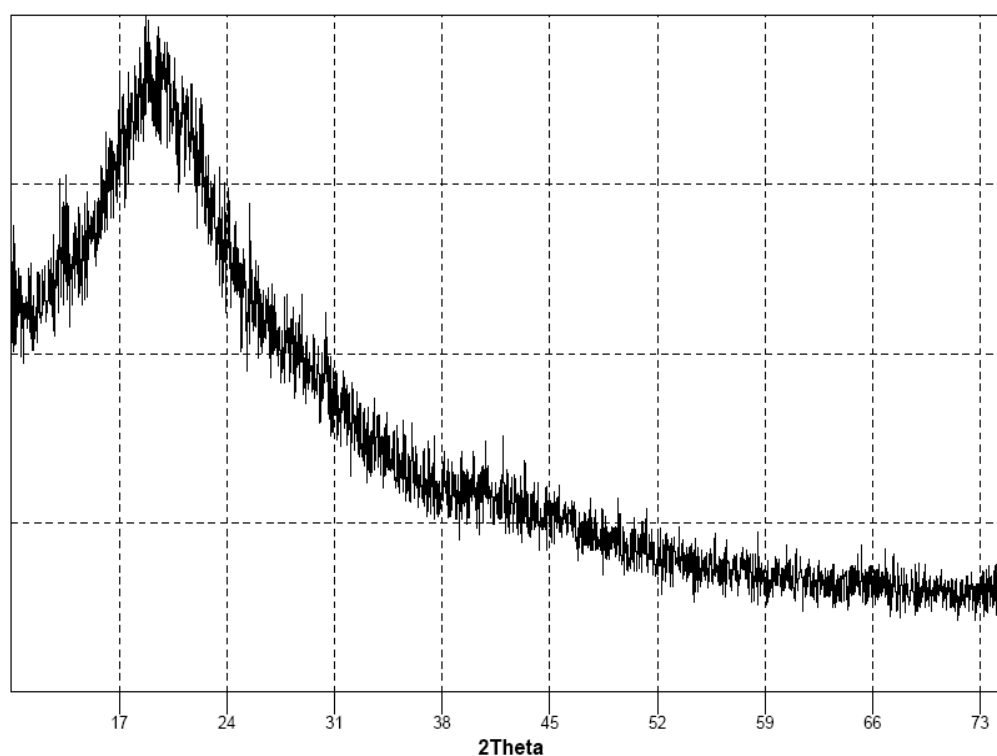


Рис. 8. Дифрактограмма ПСА на основе ОС-10С-2 и ХАЭТИК

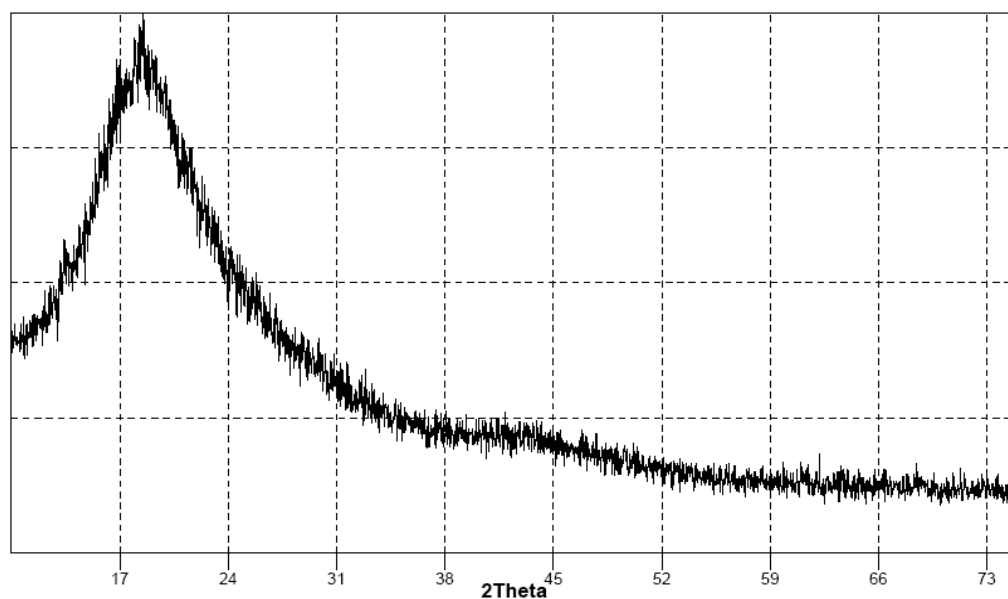
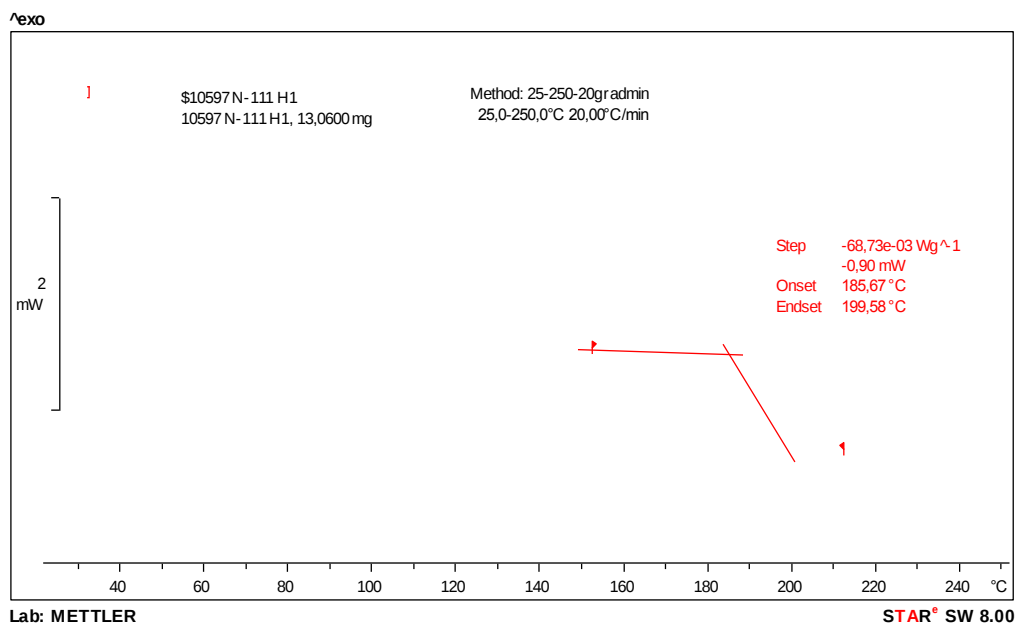


Рис. 9. Дифрактограмма ПСК на основе ОС-10С-2 и ДХБФ

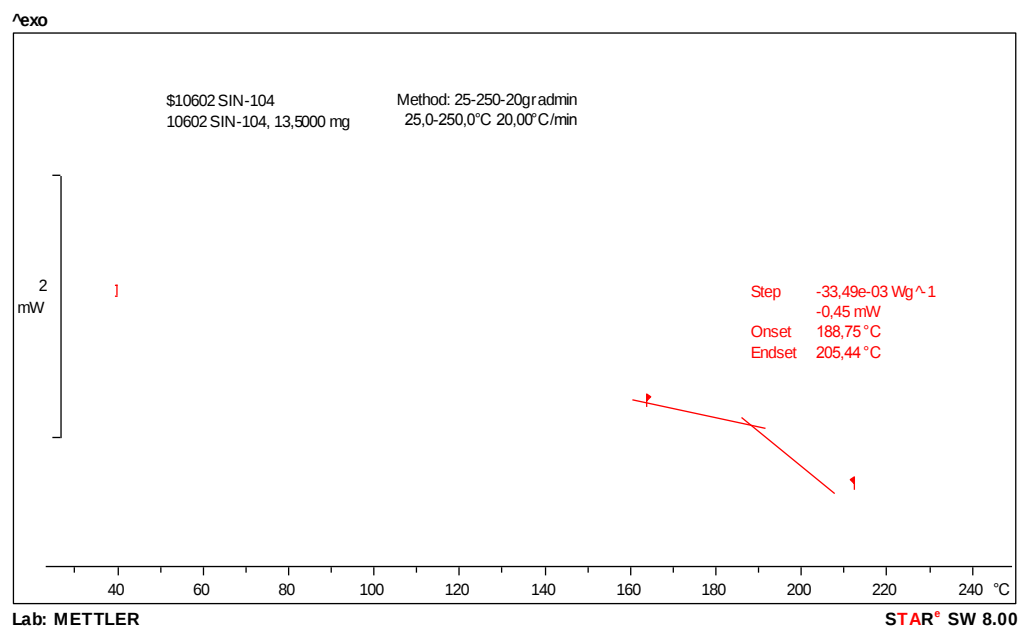
Ниже в таблицах 5 и 6 даны некоторые свойства синтезированных полиэфиров. Для сравнения свойств отметим, что в каждом ряду наблюдается рост степени конденсации исходных олигосульфонов, а разницей между рядами полиэфиров является исходный диалогенид (ДХАТ/ИК, ХАЭТИК и ДФБФ). Общим для всех рядов является содержание в их структуре дихлорэтиленовой группы, что дает право сопоставить некоторые показатели этих полимеров.

Из таблицы 5 можно заключить, что все полиэфиры получают количественно и с достаточно высокими показателями приведенной вязкости, причем следует отметить, что с ростом длины исходных олигомеров вязкостные показатели падают. Вероятно, это связано с большей активностью коротких олигомеров. Эта закономерность справедлива для всех трех рядов полиэфиров.

В таблице 5 представлены значения $T_{ст.}$ и $T_{тек.}$ синтезированных полиэфиров, а на рис. 10 приведены примеры кривых ДСК для полимеров: полимеры ОС-5С-2 + ДХАИ/ТК (а) и ОС-20С-2 + ДХАИ/ТК (б).



(a)



(б)

**Рис. 10. Кривые ДСК для блок-сополиэфиров:
 ОС-5С-2 + ДХАИ/ТК (а); ОС-20С-2 + ДХАИ/ТК (б)**

Как и следовало ожидать, $T_{ст.}$ и $T_{тек.}$ блок-сополимеров зависят от соотношения полиарилатных и полисульфоновых звеньев, от длины полисульфоновых блоков и находятся в интервале температур 173-228 и 312-346 °C со-

ответственно. С возрастанием доли более термостойких полисульфоновых блоков на основе диоксисоединения С-2 $T_{ст.}$ и $T_{тек.}$ полимеров возрастают.

Таблица 5

Некоторые свойства блок-сополиэфиров

№№	Полиэфир	Выход, %	$\eta_{пр,}$ дл/г	$T_{ст,}^{\circ}C$	$T_{тек,}^{\circ}C$
1	ОС-1С-2 + ДХАИ/ТК	96,5	0,95	173	312
2	ОС-5С-2 + ДХАИ/ТК	97,0	0,87	198	313
3	ОС-10С-2 + ДХАИ/ТК	97,5	0,72	204	315
4	ОС-20С-2 + ДХАИ/ТК	97,5	0,66	206	322
5	ОС-1С-2+ ХАЭТИК	97,0	1,15	188	325
6	ОС-5С-2+ ХАЭТИК	97,0	1,00	200	329
7	ОС-10С-2+ ХАЭТИК	98,0	1,05	211	332
8	ОС-20С-2+ ХАЭТИК	97,0	0,92	228	346
9	ОС-1С-2+ ДФБФ	96,0	1,42	180	318
10*	ОС-1С-2+ ДФБФ	97,0	1,24	177	312
11	ОС-5С-2+ ДФБФ	96,5	1,00	178	327
12	ОС-10С-2+ ДФБФ	97,0	0,96	189	335
13	ОС-20С-2+ ДФБФ	98,0	0,91	188	329
14**	Аналог	95,0-98,0	0,41-1,60	175-260	210-320

*Полиэфир получен в диметилсульфоксиде.

**В качестве аналога взяты полиэфирсульфоны на основе диановых и фенолфталеиновых олигосульфонов и дихлорангидридов различных кислот [222].

Наиболее высокие термомеханические свойства наблюдаются у полиэфиров на основе дихлорангидрида ХАЭТИК, что, вероятно, можно объяснить насыщением макроцепи как дополнительными бензольными кольцами, что может ужесточить их, так и введением дополнительных дихлорэтиленовых

вых групп, способствующих образованию пространственных структур.

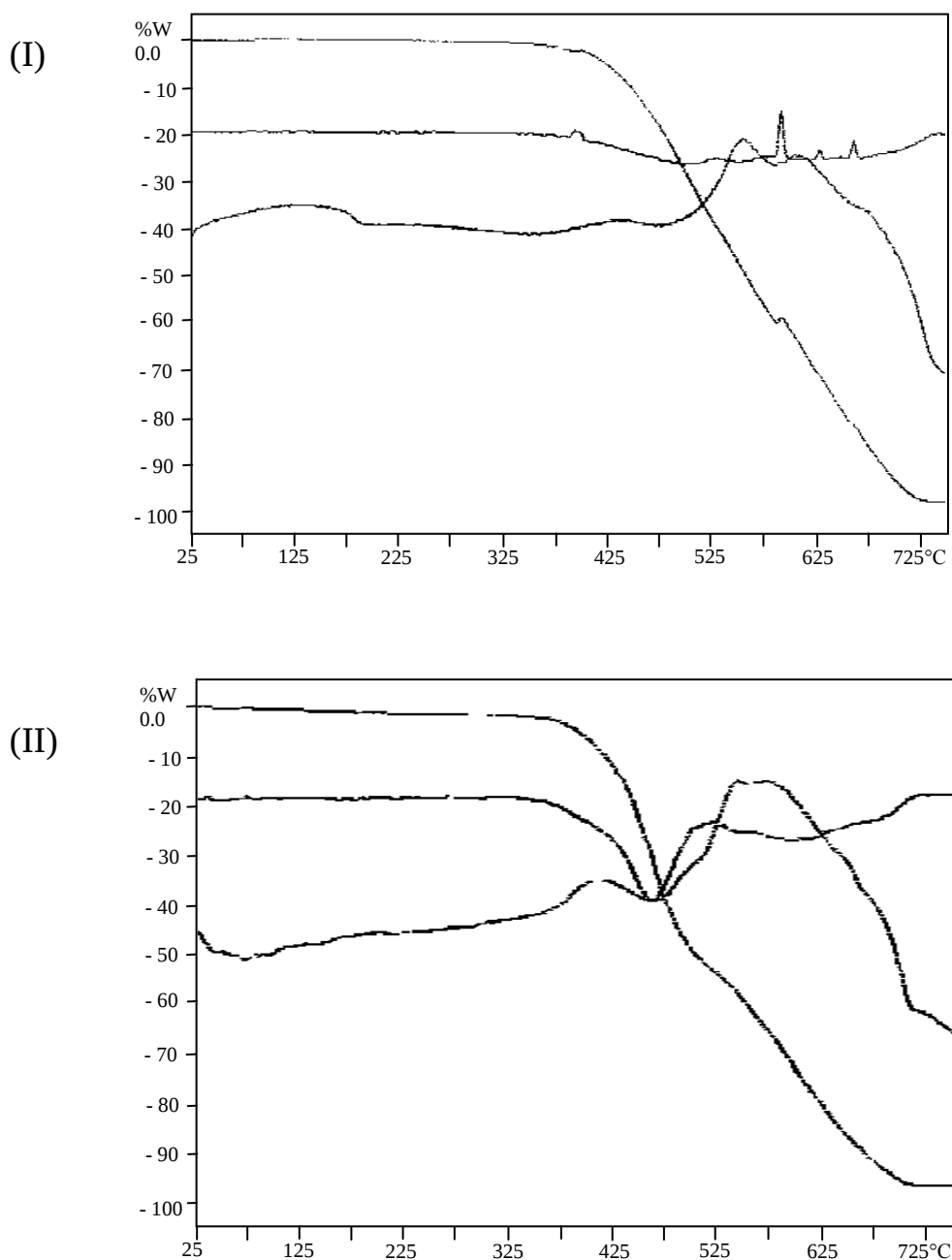
В работах [223-225] показано незначительное влияние химической природы исходных диоксисоединений на начальные этапы термического разложения полиарилатов и полисульфонов, а температура разложения определяется только термической стойкостью сложноэфирной связи. Термостойкость полиэфиров, содержащих как сульфоновую группу ($\text{O}=\text{S}=\text{O}$), так и сложноэфирную ($-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$), зависит от количественного соотношения этих групп, и тем выше, чем выше содержание первых. Это объясняется тем, что при температурах около 300°C и выше ароматические полиэфиры склонны к образованию сетчатой структуры, а последние по ряду свойств существенно отличаются [226]. На этот процесс положительно влияют радикалы, образующиеся при разрыве $\text{C}-\text{S}$ связи. За счет эффекта клетки деструктивный процесс в пространственно-структурированных полимерах заметно замедляется.

Термические свойства синтезированных блок-сополиэфиров изучены методом термогравиметрии. Образцы исследовались в атмосфере воздуха при подъеме температуры $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Для данных полиэфиров деструктивный процесс начинается с $380-410^\circ\text{C}$, а активная деструкция полиэфиров наблюдается при температуре выше 450°C . Наличие перегибов на кривых ТГА в области $475-575^\circ\text{C}$ у полиэфиров подтверждает протекание многоступенчатых сложных процессов (рис. 11).

Предполагается, что вместе с деструктивными процессами полиэфиров параллельно проходят процессы структурирования по $\text{C}=\text{C}$ -связям.

При исследовании термодеструктивных процессов параллельно с термогравиметрическим анализом нами проводился и дифференциальный термический анализ, который фиксирует тепловые эффекты, проявляющиеся при прохождении различных процессов. Сравнение кривых ДТА показывает, что процессы окисления синтезированных полиэфиров интенсивно протекают в температурном интервале $500-600^\circ\text{C}$ для полисульфонарилатов на основе ОС-С-2 и ДХАТ/ИК и $550-600^\circ\text{C}$ для полисульфонарилатов на основе ОС-С-2 и ХАЭТИК.

Для полученных полимеров данные исследования имеют следующий вид:



**Рис. 11. Кривые ТГА блок-сополиэфиров на основе:
ОС-1С-2 и ДХАИ/ТК (I); ОС-20С-2 и ДХАИ/ТК (II)**

Ниже в таблице 6 даны результаты исследования термостойкости синтезированных полисульфонарилатов и полисульфонкетонов.

Таблица 6

Свойства блок-сополиэфиров

№№	Полиэфир	ТГА, °С			КИ, %	σ_p , МПа	ϵ_p , %
		2 %	10 %	50 %			
1	ОС-1С-2+ДХАИ/ТК	400	452	567	39,5	93,0	5,9
2	ОС-5С-2+ДХАИ/ТК	406	457	571	40,0	90,0	5,2
3	ОС-10С-2+ ДХАИ/ТК	409	460	572	40,5	86,8	5,2
4	ОС-20С-2 + ДХАИ/ТК	416	470	576	41,0	85,5	4,4
5	ОС-1С-2+ ХАЭТИК	410	476	590	46,0	97,0	6,3
6	ОС-5С-2+ ХАЭТИК	412	480	594	46,0	96,0	6,1
7	ОС-10С-2+ ХАЭТИК	416	491	599	45,5	96,5	6,0
8	ОС-20С-2+ ХАЭТИК	420	490	603	46,0	95,3	5,8
9	ОС-1С-2+ ДФБФ	404	450	560	41,0	91,0	10,4
10*	ОС-1С-2+ ДФБФ	400	450	547	42,0	90,0	10,0
11	ОС-5С-2+ ДФБФ	407	460	545	40,5	91,0	12,4
12	ОС-10С-2+ ДФБФ	410	465	540	40,5	84,4	13,3
13	ОС-20С-2+ ДФБФ	410	460	535	41,5	80,0	13,7
14**	Аналог	330- 400	400- 450	500- 535	30-37	57-84	11- 30

*Полиэфир получен в диметилсульфоксиде.

**В качестве аналога взяты полиэфирсульфоны на основе диановых и фенолфталеиновых олигосульфонов и дихлорангидридов различных кислот [222].

В ряду полисульфонарилатов на основе олигомеров ОС-С-2 и дихлорангидридов тере- и изофталевых кислот с ростом степени конденсации исходных олигосульфонов термостойкость повышается, что наглядно видно при сравнении 2 %-ой потери массы (табл. 6). Такие же закономерности

имеют место и в рядах полиэфиров на основе ОС-С-2 и дихлорангидрида ХАЭТИК, а также ОС-С-2 и ДХБФ. Причиной тому является рост молекулярной массы олигосульфонов, что приближает их состав к составу полисульфона, который отличается повышенной термостойкостью. Из литературы [227] известно, что полисульфонарилат на основе дианового олигосульфона с $n = 1$ имеет температуру начала потери массы 372-375 °С и интенсивного разложения 420-430 °С. Быстрая потеря массы у полисульфонов наблюдается в области 500-550 °С.

Полисульфонарилаты на основе олигосульфонов ОС-С-2 и дихлорангидрида ХАЭТИК отличаются большей термостойкостью по сравнению с полсульфонарилатами на основе олигосульфонов ОС-С-2 и эквимольной смеси ДХАТ/ИК, а также полисульфонкетонов на основе тех же олигомеров и ДФБФ. По всей вероятности, это можно объяснить тем, что полиэфиры на основе олигомеров ОС-С-2 и ХАЭТИК содержат дихлорэтиленовую группу в остатке дигалогенида и уже при 200 °С и выше склоны к процессу структурирования, а полимеры сетчатой структуры проявляют высокую термостойкость. Именно этим объясняются высокие значения температур 10 % и, особенно, 50 %-ной потери массы полиэфиров. Для всех полиэфиров начало термоокислительной деструкции находится при 400 °С и выше. Максимальные значения термостойкости проявили полиэфиры на основе ОС-20С-2 и ХАЭТИК.

Обычно области применения различных полиэфиров определяются их физико-химическими и эксплуатационными характеристиками [228-231]. К материалам конструкционного назначения предъявляют большие требования по деформационно-прочностным показателям, а полученные в настоящей работе полиэфиры относятся к конструкционным полимерам. В связи с этим изучение деформационных и прочностных свойств синтезированных полиэфиров представлял большой интерес.

Исследование деформационно - прочностных характеристик синтезированных ароматических полиэфирсульфонов и полиэфиркетонов показало,

что они проявляют высокую разрывную прочность, и она находится на уровне 80,0 - 97,0 МПа. При этом полисульфонарилаты проявляют хрупкое разрушение, и относительное удлинение не достигает и 7 %. Большую пластичность достигают полисульфонкетоны, чьи относительные удлинения равны 10,0- 13,7 %. При сравнительно одинаковых показателях удлинения, в рядах с увеличением степени конденсации исходных олигосульфонов значения разрывной прочности уменьшаются, что объясняется разрыхлением ПСА и ПСК и понижением их молекулярной массы. При этом у полисульфонкетонов наблюдается некоторое повышение относительного удлинения, что дополнительно подтверждает закономерности изменения плотности упаковки в рядах полиэфиров. Полисульфонарилаты на основе дихлорангидрида ХАЭТИК. проявляют максимальные значения разрывной прочности

Огнестойких полиэфиров можно получать в двух направлениях: полиэферы, которые разлагаются без выделения горючих газов и жесткоцепные полиэферы с повышенной термостойкостью. Полисульфонарилаты и полисульфонкетоны на основе 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена и дихлорангидрида ХАЭТИК относятся к обоим типам. Из-за содержания галогена в настоящих полиэфирах разложение последних дает в основном негорючие газы (галоген, галогенводород). При взаимодействии галогенсодержащих соединений с $\text{OH}^\cdot$ процесс горения замедляется из-за образования менее активных радикалов.

Данные полиэферы можно уверенно отнести к высокотермостойким жесткоцепным. Поэтому можно утверждать, что при получении таких полиэфиров достигаются оба варианта улучшения огнестойкости полимерных материалов.

Содержание галогенов и галогенсодержащих группировок в цепи макромолекул существенно влияет на горючесть и воспламеняемость полимерных материалов. Присутствие в синтезированных полиэфирах на основе ОК-С-2 $>\text{C}=\text{CCl}_2$ –групп способствует повышению показателя огнестойкости. Результаты исследования показывают повышенную характеристику огнестой-

кости полимеров. Показатели кислородного индекса ПСА и ПСК, содержащих остатки 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена, находятся в пределах 40,0-46,0 %. В данном случае показатели КИ заметно не меняются, так как содержание хлора изменяется незначительно с изменением степени конденсации исходных олигосульфонов. Наиболее высокие значения кислородного индекса характерны полисульфонарилатам на основе ХАЭТИК и это связано с содержанием атомов хлора в остатках кислотного компонента. Значения КИ для этого ряда полиэфиров равны 45,5-46,0 %.

Для изучения влияния растворителя на свойства полисульфонкетонов последние получены и в диметилсульфоксиде (см. 10* табл.6). Результаты исследования показали, что ПСК на основе ОС-1С-2 (образцы 9 и 10 табл.6) по своим физико-химическим свойствам существенно не отличаются, а некоторая их разница - в пределах ошибок эксперимента. Это означает, что и диметилсульфоксид является оптимальной органической средой для получения подобных полиэфиров.

Для сравнения полученных полиэфиров с имеющимися в литературе подобными материалами в таблицах 5 и 6 приведены свойства полисульфонарилатов на основе диановых олигосульфонов и дихлорангидрида ХАЭТИК (14**- Аналог). Сравнение свойств показывает, что синтезированные в объеме настоящей работы полисульфонарилаты и полисульфонкетоны значительно превосходят аналогов по термостойкости, огнестойкости и по прочностным характеристикам.

3.2. Простые и сложные полиэфиры на основе бромсодержащих олигомеров

Известно, что ароматические полиэфиры характеризуются комплексом ценных эксплуатационных характеристик. Для придания им определенных свойств получают сополимеры блочного строения. Введение определенных атомов или групп атомов в состав исходных олигомеров существенно влияет на те или иные свойства. Так, наличие в ароматических полиэфирах алифатических звеньев повышает их пластичность и перерабатываемость. Часто в структуру полиэфиров включают кратные связи для дальнейшего их раскрытия с целью присоединения через них другие группы или получения полимеров сетчатой структуры. Введением полярных атомов галогена часто повышают огнестойкость полимерных материалов, а объемные атомы брома проявляют эффект экранирования и заметно повышают стойкость к агрессивным средам, в том числе и к концентрированным растворам кислот и щелочей. Они также заметно улучшают деформационно-прочностные свойства полимеров.

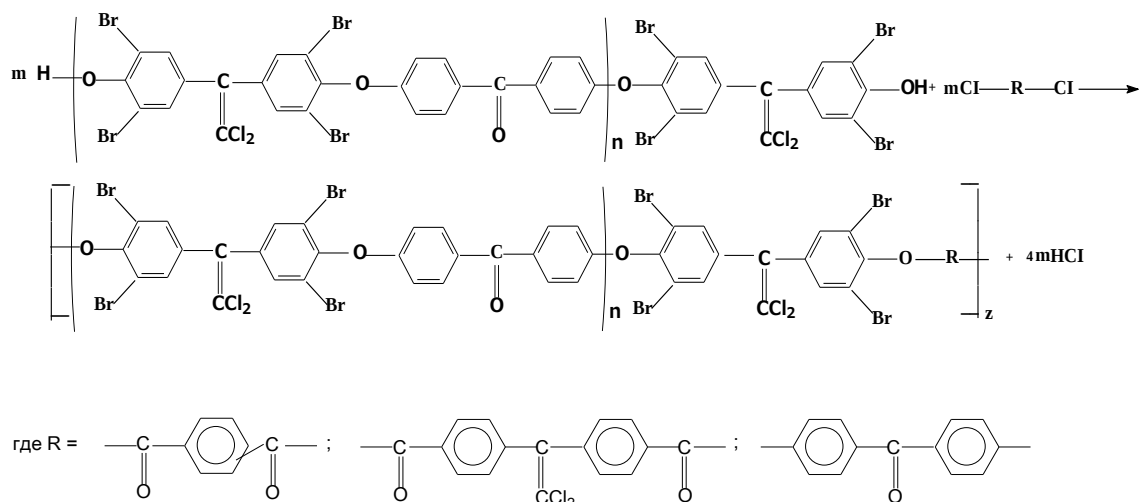
С учетом всего сказанного представлялось интересным получение и исследование свойств ароматических полиэфиров блочного строения, содержащих атомы брома и дихлорэтиленовую группу. Для этого получены и использованы различные олигомеры на основе бисфенола 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-*p*-оксифенил)этилена.

Для расширения спектра полиариленэфиркетонов, а также понижения их стоимости в научной работе синтезированы блок-сополиэфиры на основе олигоэфиров различного состава и строения [232]. В связи с тем, что ароматическое диоксисоединение 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилен (ТБ-С-2), как бромированное производное достаточно известного мономера 1,1-дихлор-2,2-ди(*p*-оксифенил)этилена (С-2), является продуктом переработки хлораля и перспективным высокоактивным мономером для поликонденсации, получение на его основе различных полиэфиров блочного строения представлял интерес. С целью решения поставленного

вопроса на основе 4,4'-дихлордифенилкетона высокотемпературной поликонденсацией в предыдущей главе синтезированы олигоэфиры различного состава и строения [211]. На основе данных олигокетонов и 4,4'-дифторбензофенона высокотемпературной поликонденсацией синтезированы полиэфиркетоны (ПЭК). Поликонденсацию проводили в диметилацетамиде, а все реактивы и растворитель загружали одновременно. Для получения бисфенолятов использовали безводный K_2CO_3 . Избыток карбоната по отношению к бисфенолу составлял 30 % моль. Синтез проводился при 170-180 °С в течение 6 часов.

На основе этих же олигокетонов и дихлорангидридов различных кислот получены поликетонарилаты (ПКА). Синтез проведен при комнатных условиях в среде дихлорэтана в течение 1 часа с использованием в качестве акцептора-катализатора триэтиламина. При получении поликетонарилатов в качестве кислотных компонентов использованы эквимольная смесь дихлорангидридов фталевой кислот (ДХАТ/ИК) и дихлорангидрид 1,1-дихлор-2,2-ди(4-карбоксифенил)этилена.

Получение ПЭК и ПКА в общем виде можно выразить следующей схемой:



$$n = 1-20; \quad z = 2-100$$

Количественный выход и высокие показатели приведенной вязкости, а также результаты ИК-спектроскопии, элементного анализа и турбидиметрического титрования (рис. 12) подтверждают полноту завершения поликонденсационного процесса между олигоэфирами и 4,4'-дифтордифенилкетон, а в случае получения ПЭК, и смесью ДХАТ/ИК и ХАЭТИК при получении ПКА.

Полученные ПЭК и ПКА хорошо растворимы в хлорированных органических растворителях и методом полива из них получают прозрачные и прочные пленки со слабо желтоватым цветом.

Результаты турбидиметрического титрования показывают (рис.12), что пороги коагуляции поликетонарилатов находятся в областях больших объемов осадителя, что является подтверждением их хорошей растворимости. Отметим, что улучшению растворимости поликетонарилатов способствует увеличение степени конденсации исходных олигоэфиров, о чем свидетельствует смещение порога коагуляции полимеров в область больших объемов осадителя. Наличие в структуре полиэфиров объемных атомов брома еще больше разрыхляет структуру ПКА и делает последние более растворимыми.

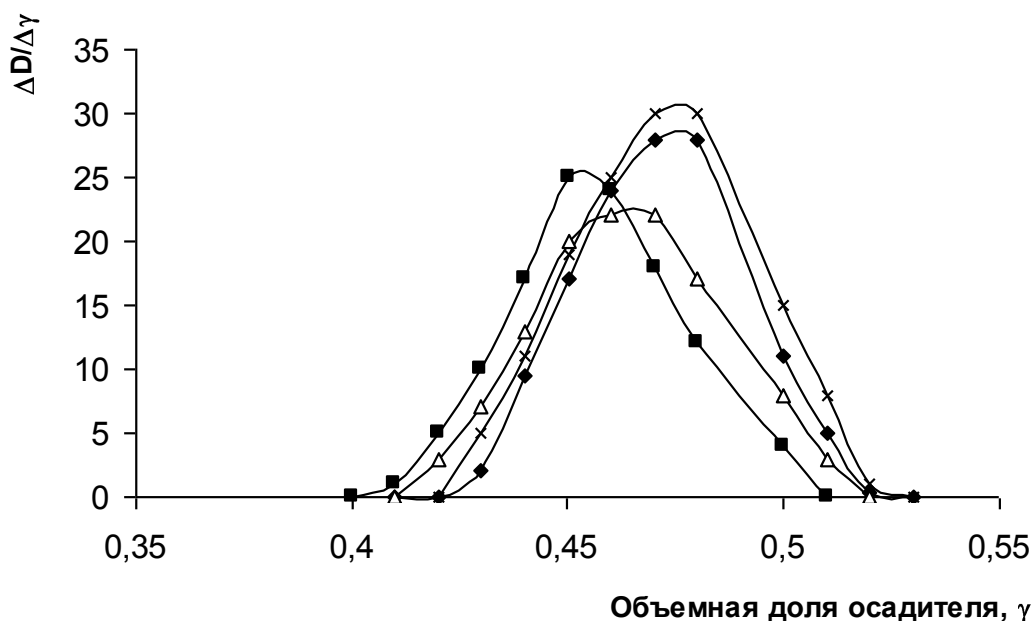


Рис.12. Дифференциальные кривые турбидиметрического титрования ПКА:

■- ОК-1ТБС-2 + ХАЭТИК; ▲- ОК-5ТБС-2 + ХАЭТИК;

x- ОК-10ТБС-2 + ХАЭТИК; ◆- ОК-20ТБС-2 + ХАЭТИК

Ниже в таблицах 7 и 8 приведены некоторые характеристики синтезированных ненасыщенных полиэфиркетонов и поликетонарилатов блочного строения. Из таблицы 7 видно, что полиэфиркетоны получены количественно и с высокими показателями приведенной вязкости. Следует отметить, что с ростом длины исходных олигомеров вязкостные показатели полиэфиркетонов падают. Вероятно, это связано с большей активностью коротких олигомеров. Эта закономерность справедлива для всех трех рядов полиэфиркетонов.

Данные полиэфиркетоны проявляют очень высокие термомеханические показатели, и это связано с наличием в макромолекулах большого количества объемных атомов брома, а последнее во многом определяет свойства полимеров, включая и термомеханические.

Таблица 7

Свойства полиэфиркетонов и поликетонарилатов

№№	ПЭК и ПКА	Выход, %	$\eta_{\text{пр.}}$, дл/г	T_c , °C	$T_{\text{тек.}}$, °C
1	ОК-1ТБС-2 + ДХАТ/ИК	96,0	1,0	260	377
2	ОК-5ТБС-2 + ДХАТ/ИК	96,0	0,9	255	370
3	ОК-10ТБС-2 + ДХАТ/ИК	95,0	0,9	245	358
4	ОК-20ТБС-2 + ДХАТ/ИК	94,5	0,8	240	355
5	ОК-1ТБС-2 + ХАЭТИК	97,0	1,1	280	380
6	ОК-5ТБС-2 + ХАЭТИК	97,0	1,1	276	387
7	ОК-10ТБС-2 + ХАЭТИК	96,5	1,0	270	361
8	ОК-20ТБС-2 + ХАЭТИК	96,0	0,8	250	365
9	ОК-1ТБС-2 + ДФБФ	95,0	0,7	215	360
10	ОК-5ТБС-2 + ДФБФ	95,0	0,7	200	350
11	ОК-10ТБС-2 + ДФБФ	94,0	0,6	207	349
12	ОК-20ТБС-2 + ДФБФ	94,5	0,6	205	357

Температуры стеклования ПЭК и ПКА находятся в интервале 200-280 °C и изменяются в зависимости от состава и строения. Максимальные показатели T_c проявляют поликетонарилаты на основе ХАЭТИК, которые, вероятно, при высоких температурах способны к структурированию. Причем следует отметить, что в данном ряду с уменьшением доли ХАЭТИК, т.е. с удлинением исходных олигокетонов, наблюдается падение значения теплостойкости, что, вероятно, связано не только с уменьшением возможного процесса структурирования, но и с уменьшением вязкости, а также с разрыхлением структур за счет атомов брома, что хорошо согласуется с результатами турбидиметрического титрования. Такая закономерность изменения значений T_c справедлива и для других двух рядов полиэфиров, в чьих структурах в остатках кислотных компонентов нет дихлорэтиленовой группы, что подтвержда-

ет вклад значений приведенной вязкости и рыхлой структуры полимеров в показатели температур стеклования.

Наименьшие значения T_g характерны ПЭК, и это объясняется как отсутствием жестких сложноэфирных групп в структуре макромолекул, т.е., они являются простыми полиэфирами, так и относительно невысокими значениями приведенной вязкости (0,6-0,7 дл/г).

Ниже в таблице 8 даны некоторые свойства ненасыщенных полиэфиров на основе бромсодержащих олигокетонов различной степени конденсации.

Таблица 8

Свойства полиэфиркетонов и поликетонарилатов

№№	ПЭК и ПАК	ТГА, °С		КИ, %	σ_p , МПа	ε_p , %
		2 %	50 %			
1	ОК-1ТБС-2 + ДХАТ/ИК	400	526	50,5	99,0	8,6
2	ОК-5ТБС-2 + ДХАТ/ИК	396	530	51,0	102,6	8,2
3	ОК-10ТБС-2 + ДХАТ/ИК	410	557	51,0	109,3	8,0
4	ОК-20ТБС-2 + ДХАТ/ИК	419	600	52,0	116,4	7,5
5	ОК-1ТБС-2 + ХАЭТИК	374	530	54,0	94,6	7,0
6	ОК-5ТБС-2 + ХАЭТИК	387	540	54,5	95,0	7,4
7	ОК-10ТБС-2 + ХАЭТИК	400	560	55,5	96,9	6,9
8	ОК-20ТБС-2 + ХАЭТИК	406	550	56,0	99,1	5,5
9	ОК-1ТБС-2 + ДФБФ	393	539	51,0	79,0	16,6
10	ОК-5ТБС-2 + ДФБФ	400	540	51,5	79,5	16,0
11	ОК-10ТБС-2 + ДФБФ	416	550	51,0	82,5	13,9
12	ОК-20ТБС-2 + ДФБФ	400	548	52,0	80,0	14,5

Полиэфиркетоны и поликетонарилаты показали достаточно высокую термостойкость в атмосфере воздуха. Для большинства полиэфиров 2 %-ая потеря массы соответствует 400 °С и выше. ПЭК и ПАК по термостойкости заметно не отличаются, поскольку содержание атомов брома, в основном

определяющего данную характеристику, существенно не изменяется. Зато в самих рядах с удлинением исходных олигокетонов и, соответственно, с повышением содержания атомов брома, термостойкость заметно повышается, а это характерно для всех рядов полиэфиров.

Ряд ПКА на основе ХАЭТИК, где остатки кислотного компонента содержат ненасыщенную связь и атомы хлора, по термостойкости не отличается от других. Вероятно, большая концентрация объемных атомов брома не позволяет существенно реализоваться двойным связям, а вклад небольшой концентрации атомов хлора не ощутим на фоне атомов брома.

Деформационно-прочностные свойства блок-сополиэфиров определяются составом и строением, природой составных блоков, молекулярной массой и надмолекулярными структурами. С учетом этого при синтезе различных блок-сополиэфиров исследовалось влияние строения, степени конденсации и соотношения олигоэфиров в макроцепи на механические свойства синтезированных блок-сополиэфиров.

Конформационные превращения макромолекул во многом определяют свойства полимеров, а эти превращения связаны со строением и составом макромолекул. Присутствие в составе макромолекул атомов, связей и полярных групп, таких как $>C=CCl_2$ и Br, повышает межмолекулярное взаимодействие макромолекул, что способствует улучшению механических характеристик полимеров.

Из таблицы 8 видно, что полиэферы на основе олигокетонов проявляют разрывную прочность в пределах 79,0-116,4 МПа. Эти показатели очень высоки для полиэфиркетонов и поликетонарилатов. Хотя в литературе имеются сведения о том, что чистые полиарилаты на основе бисфенола 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-п-оксифенил)этилена и дихлорангидридов различных кислот показывают данную характеристику в 140-160 МПа [171].

Установлено, что в рядах ПЭК и ПКА показатели разрывной прочности повышаются, и это можно объяснить следующим образом. Макромолекулы блок-сополиэфиров на основе ОК-1ТБС-2 более плотно упакованы по срав-

нению с блок-сополиэфирами на основе ОК-20ТБС-2 и должны проявлять большую прочность. В то же время из-за наличия большого количества объемных полярных заместителей в блок-сополиэфирах на основе олигокетона ОК-20ТБС-2 структура полиэфира становится более рыхлой и снижает прочность.

Сцепление между молекулами способствует повышению прочностных показателей полимеров, а такое сцепление усиливается при введении в структуру макромолекул атомов брома. Таким образом, прочностные свойства полимеров во многом зависят от взаимодействия составных частиц, а именно атомов и молекул.

В случае ПЭК и ПКА на прочность полиэфиров больше влияет упрочняющее взаимодействие между полярными группами, чем эффект разрыхления, понижающий данную характеристику.

Справедливость данного предположения подтверждается и результатами, полученными при определении относительного удлинения полиэфиров. Для полимеров всех рядов с увеличением степени конденсации исходных олигокетонов наблюдается падение показателя относительного удлинения.

Насыщение макромолекул полиэфиркетонов и поликетонарилатов атомами галогенов положительно сказывается на огнестойкости полимеров. Эти полимеры характеризуются высокими показателями огнестойкости, выраженные через кислородный индекс (50,5-56,0 %). Хотя и незначительно, но все же в рядах полиэфиров с удлинением исходных олигокетонов показатель кислородного индекса повышается, и это связано с некоторым увеличением доли атомов галогена в макроцепи.

Максимальные показатели кислородного индекса отмечены для поликетонарилатов на основе дихлорангидрида 1,1-дихлор-2,2-ди(п-карбоксифенил)этилена, что является дополнительным вкладом атомов хлора дихлорэтиленовой группы, содержащихся в остатках кислотного компонента, чего нет в структурах других рядов полиэфиров, в огнестойкость данного

ряда полимеров. Огнестойкость данных полиэфиров оценивается в 54,0-56,0 %. ПЭК и ПКА сами не горят, только обугливаются, и не поддерживают горение.

3.3. Разработка новых способов получения полиэфиркетонов [233,234]

К настоящему времени получено большое количество полиэфиров разного состава и строения и разработаны многочисленные способы их получения [232,191]. При этом большое внимание уделяется как свойствам конечных продуктов, так и технологичности процесса синтеза.

Из многочисленных способов получения наиболее значимыми являются реакции замещения нуклеофильного и электрофильного характера. Преимущество реакции нуклеофильного замещения заключается в высокой селективности и возможности использования ароматических бисфенолов различного строения и состава. Вопрос оптимизации технологии синтеза полиарилсульфоноксидов остается все еще открытым и одним из наиболее перспективных вариантов ее решения может быть предварительное получение различных олигоариленоксидов с последующим их использованием для получения необходимых полиэфиров. Такой вариант решения вопроса позволит получить полиэфиры блочного строения, сочетающие в себе блоки различных классов полимеров.

Представляется весьма перспективным получение полиэфиркетонов с использованием относительно не дорогого и доступного дигалогенида - 4,4'-дихлорбензофенона. Однако, в диметилсульфоксиде даже за 30 ч. синтеза не удастся получить ПЭК с приведенной вязкостью 0,4 дл/г. Полимеры получают только при использовании 4,4'-дифторбензофенона, а последнее удорожает конечный продукт в разы, что ограничивает их использование.

Использование 4,4'-дифторбензофенона не всегда дает положительные эффекты. Имеются литературные данные, подтверждающие образование гель-фракции по многочисленным способам синтеза полиэфиркетонов при использовании в качестве дигалогенида 4,4'-дифторбензофенона.

Одной из целей настоящего научного исследования являлась оптимизация процесса синтеза полиэфирэфиркетонов, а также разработка новых ме-

тодов получения подобных полиэфиров с использованием более доступного и менее дорогого мономера, а именно, 4,4'-дихлорбензофенона, выбор наиболее оптимальных температурно-временных режимов процесса, подбор растворителя, что в конечном результате должно привести к существенному понижению себестоимости конечного продукта. Одновременно по ходу работы предпринимались попытки воздействия на некоторые свойства получаемых полиэфиров за счет использования олигоэфиров различной степени конденсации.

Исследования показывают, что из-за малой активности 4,4'-дихлорбензофенона получить полиэфиркетоны высокой молекулярной массы в диметилсульфоксиде не представляется возможным как по причине низкой температуры кипения растворителя, так и из-за плохой растворимости ПЭК в данном растворителе.

Решение данной проблемы возможно при использовании такого растворителя, в котором полиэфирсы растворяются хорошо и предварительной стадией получения высокомолекулярных продуктов являлось получение олигоэфиров, что позволяет использовать более доступный 4,4'-дихлордифенилкетон вместо дорогого 4,4'-дифтордифенилкетона частично или полностью. При этом на первой стадии синтеза можно будет использовать диметилсульфоксид как растворитель при получении олигоэфиров. Такие действия значительно повлияют на себестоимость полиэфиркетонов и полиэфирэфиркетонов в сторону их понижения.

На сегодняшний день нет единого мнения по вопросу механизма процесса поликонденсации в дипольных апротонных растворителях с использованием дигалогенпроизводных различного строения и состава, и причиной тому является скудность эмперических данных по кинетике подобных процессов.

Как и наши работы по исследованию высокотемпературной поликонденсации, так и многочисленные литературные данные [233,234] подтвер-

ждают перспективность данного способа получения полиэфиров с высокой молекулярной массой. Следует отметить, что широкому использованию этого метода в промышленном масштабе препятствуют такие недостатки, как жесткие режимы синтеза, трудоемкость удаления низкомолекулярных продуктов синтеза, а также проблематичность выбора растворителя. При получении полиэфиркетонов трудность выбора растворителя состоит в том, что наиболее распространенные растворители плохо растворяют мономеры и их феноляты или конечные продукты синтеза.

Так, достаточно распространенный в поликонденсационных процессах диполярный апротонный растворитель - диметилсульфоксид не является совсем подходящим при получении полиэфиркетонов ароматического строения, так как из-за плохой растворяющей способности данного растворителя полиэфиркетоны в нем, по имеющимся информациям, получают низкомолекулярными. Наиболее подходящими растворителями для получения полиэфиркетонов являются диметилацетамид, дифенилсульфон и др. Однако, эти растворители также не лишены недостатков. Ароматические полиэфиркетоны в них получают с проявлением некоторых элементов гелеобразования, что отрицательно отражается на качестве и выходе конечного продукта. Кроме этого, в растворе диметилацетамида феноляты щелочных металлов растворяются плохо, что требует определенных временных и энергетических затрат для завершения синтеза. Использование дифенилсульфона делает необходимым ведение синтеза при 300-320 °С, а полное удаление растворителя из полиэфира становится практически невозможным. Решение этих проблем в технологии синтеза ароматических полиэфиркетонов создало бы все условия для оптимального производства различных полиэфиркетонов известными способами поликонденсации.

Нами проведена определенная работа по получению различных полиэфиркетонов в среде диполярного апротонного растворителя диметилсульфоксида. В промышленности в диметилсульфоксиде получают полиэфирсульфоны и полисульфоны. ДМСО отличается хорошей смешиваемостью с

водой, что снимает проблему очистки конечного продукта от растворителя, а также обладает повышенной растворяющей способностью диоксисоединений ароматического строения и различных дифенолятов. Основным его недостатком является плохая растворимость в нем ароматических полиэфиркетонов, из-за чего последние при достижении определенных молекулярных масс выпадают в осадок, а это не дает возможности получить полиэфиры высокой молекулярной массы.

Разработан новый способ получения полиэфиркетонов[233], заключающийся в том, что получают бисфеноляты щелочных металлов, затем к раствору добавляют расчетное количество 4,4'-дихлорбензофенона и синтез проводят при 160-170 °С в течение 3 часов. Далее добавляют недостающее количество 4,4'-дифторбензофенона с пятикратным (по отношению к ДМСО) количеством N,N-диметилацетамида и проводят синтез еще 3 часа. Результаты работы показали, что при таких условиях ведения процесса полиэфиры получают количественно (96-98 %) и высокими показателями приведенной вязкости ($\eta_{пр.} = 1,2 - 1,6$ дл/г). После высаживания в дистиллированную воду и промывки образуются чистые от солей и растворителя конечные продукты, из которых можно методом полива из раствора получить гибкие и прочные пленки.

Эффективность и преимущества разработанного нового способа синтеза ароматических полиэфиркетонов можно сформулировать следующим образом:

- реакция взаимодействия дифенолята с дигалогенбензофеноном в смеси диметилсульфоксида и N,N-диметилацетамида позволяет получить полиэфиркетоны с заменой 10-90 % 4,4'-дифторбензофенона на 4,4'-дихлорбензофенон;
- полиэфиркетоны получают без следов органического растворителя;

- конечные продукты получают с количественным выходом и высокими показателями приведенной вязкости, исключается процесс гелеобразования;
- поликонденсационный процесс в диметилсульфоксиде проходит при относительно низких температурах и за более короткое время по сравнению с поликонденсационным процессом в дифенилсульфоне.

Суть нового способа синтеза ПЭК состоит в том, что, при проведении первой стадии синтеза в диметилсульфоксиде, достигается высокая скорость прохождения реакции с участием малоактивного 4,4'-дихлорбензофенона. Из-за недостатка последнего в растворе образуются, в зависимости от взятого количества диоксисоединений и дигалогенидов, олигомеры различного состава и строения с $n = 1-20$. При этом олигомеры еще остаются в растворе, что очень важно. В дальнейшем, чтобы избежать выпадения продукта реакции добавляют N,N-диметилацетамид в пять раз больше, чем ДМСО, вносят недостающее количество 4,4'-дифторбензофенона и продолжают реакцию. Такое поэтапное использование различных сред позволяет заменить дорогостоящий дигалогенид на доступный и менее дорогой.

Таким образом, разработанный метод значительно удешевляет конечный продукт, позволяет провести процесс синтеза за более короткое время и при более мягких температурных условиях, позволяет получить полиэфиркетоны с высокой молекулярной массой без каких-либо признаков проявления гелеобразования, а, следовательно, и без потерь.

В работе предложен еще один новый способ получения ароматических полиэфиркетонов, который положительно влияет на себестоимость полиэфира [233]. По этому способу полиэфиркетоны получают двухстадийно. На первом этапе синтеза взаимодействуют диоксисоединения с 4,4'-дихлорбензофеноном в присутствии карбоната калия в N,N-диметилацетамиде в токе азота при одновременной загрузке всех реактивов и растворителя в течение 3 часов при 160-165 °С. На второй стадии проводят

взаимодействие между образовавшимися олигомерами с концевыми феноксидными группами с 4,4'-дифторбензофеноном в течение 4 часов в тех же условиях.

Этот способ позволяет получить полиэфир с количественным выходом (до 97 %) и высокими показателями приведенной вязкости ($\eta_{\text{пр}} > 2,0$ дл/г). Данный способ позволяет заменить 4,4'-дифтордифенилкетон на 4,4'-дихлордифенилкетон (до 95 % моль). Использование карбоната калия вместо концентрированного раствора щелочей позволяет одновременно загрузить все компоненты, что также значительно упрощает процесс синтеза.

Предлагаемые новые способы синтеза ароматических полиэфиркетонов высокотемпературной поликонденсацией значительно упрощают методику синтеза полиарилэфиркетонов, существенно понижают себестоимость полимеров, исключают процесс гелеобразования и повышают выход конечного продукта. Исходя из этого, можно утверждать, что разработанные способы синтеза полиэфиркетонов дают существенные преимущества перед существующими.

ГЛАВА IV. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Очистка исходных веществ и растворителей

4, 4'-диоксидифенил - 2, 2-пропан (диан)

В работе использован дифенилолпропан японского производства. Мономер сушили при 100 °С в течение 10 часов. По литературным данным температура плавления диана равна 157 °С.

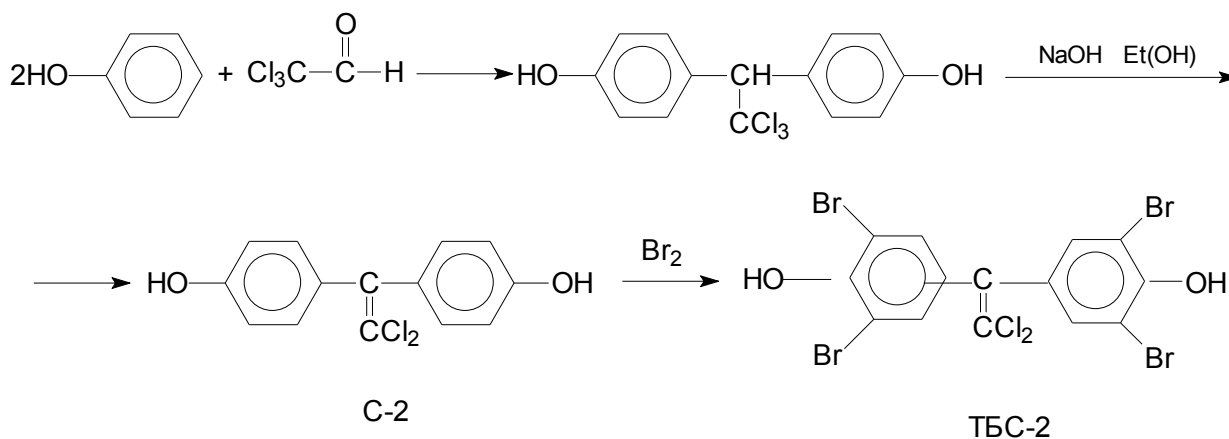
Фенолфталеин марки "хч"

Раствор фенолфталеина в этиловом спирте кипятят 3 часа и высаждают в дистиллированную воду. Выпавший осадок отфильтровывают и сушат при 100 °С 5 часов и еще столько же под вакуумом. Температура плавления фенолфталеина равна 261 °С.

1,1-дихлор-2,2- ди(п-оксифенил)этилен (С-2) и

1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-п-оксифенил)этилен(ТБС-2)

Схема получения бисфенола С-2 и его тетрабромированного производного ТБС-2 с дихлорэтиленовой группой можно представить следующим образом:



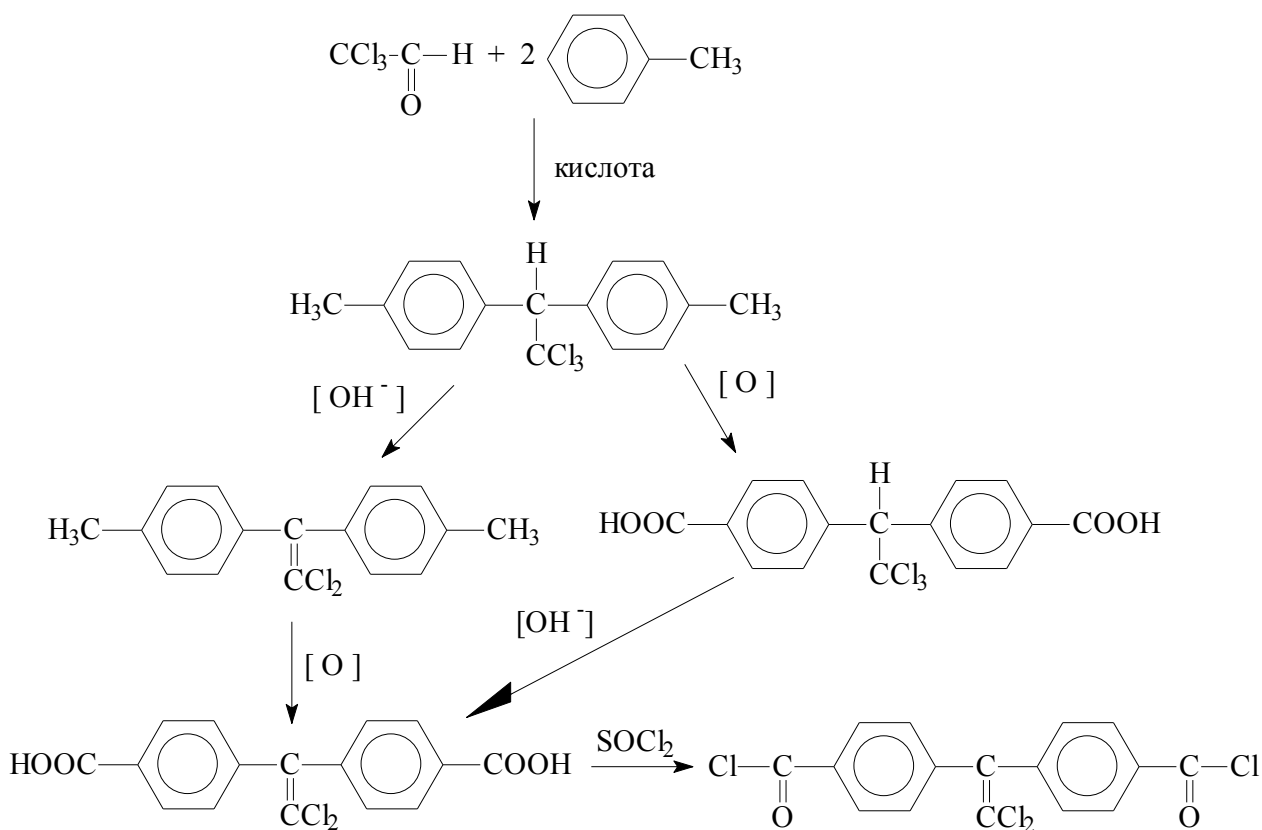
1,1-дихлор-2,2-ди(п-оксифенил)этилен и его тетрабромпроизводное перекристаллизовывали из разбавленного водой этилового спирта (соотношение спирт:вода = 2:5). Очищенные и высушенные до постоянной массы мономеры характеризовались температурами плавления, равными 213 и 150 °С соответственно [171].

Дихлорангидриды кислот

В работе использованы свежеперегнанные дихлорангидриды тере- и изофталевой кислот марки "чда", не дававшие следов помутнений при их растворении в дихлорэтаноле (отсутствие следов соответствующих кислот). Обычно данные мономеры перегоняют под вакуумом. Температуры плавления хлорангидрида изофталевой и терефталевой кислот соответственно равны 43-44 °С и 83-84 °С.

Дихлорангидрид 1,1-дихлор-2,2- ди(п-карбоксифенил)этилена (ХАЭТИК)

Хлорированием 1,1-дихлор-2,2-ди-(п-карбоксифенил)этилена получают дихлорангидрид ХАЭТИК по схеме:



4,4'-дихлордифенилсульфон

Чистый 4,4'-дигалогендифенилсульфон получали перекристаллизацией из хлорбензола. Перекристаллизированный и высушенный до постоянной массы 4,4'-дихлордифенилсульфон характеризуется $T_{\text{пл.}}=149^\circ\text{C}$, что отличается от известных данных только на один градус (150°C).

4,4'-дихлорбензофенон

Чистый 4,4'-дихлорбензофенон получали из сухого этанола методом переосаждения. Перекристаллизированный и высушенный до постоянной массы 4,4'-дихлорбензофенон характеризуется $T_{\text{пл.}}=145\text{-}146^\circ\text{C}$.

Хлористый метилен

Растворитель последовательно промывают порциями концентрированной серной кислоты, до тех пор, пока она не перестанет окрашиваться в жел-

тый цвет, далее водой до нейтральной реакции промывных вод, и перегоняли над поташом. Температура кипения равна 39-40 °С.

Диметилсульфоксид (ДМСО)

Основными примесями в ДМСО являются вода и диметилсульфид. Для удаления из диметилсульфоксида следов диметилсульфида и воды растворитель замораживали до тех пор, пока не останется в жидком состоянии примерно 15-20 % от всего объема. Далее жидкую часть удаляют, а закристаллизовавшуюся часть выдерживали над гранулированной щелочью 10 часов и перегоняли под вакуумом, отбрасывая крайние фракции. Температура кипения равна 189 °С, а температура плавления равна 18,45 °С.

N,N- диметилацетамид

Для очистки диметилацетамида его перемешивают с оксидом бария в течение нескольких дней, затем кипятят над оксидом бария в течение 1 часа, перегоняют при пониженном давлении и хранят над молекулярными ситами. Для проведения поликонденсационного процесса в качестве растворителя диметилацетамид марки «х.ч.» можно использовать без дополнительной очистки.

Толуол

В работе использован толуол марки «х.ч.». Обычно толуол многократно промывают концентрированной серной кислотой. Далее его перегоняют над металлическим натрием, сушат над пятиокисью фосфора и перегоняют.

Хлорбензол

Продажный реактив (обычно достаточно высокой степени чистоты) сушат хлористым кальцием или пятиокисью фосфора, после чего подвергают его фракционной перегонке. Для проведения поликонденсационного процес-

са в качестве растворителя или азеотропообразователя диметилацетамид марки «х.ч.» можно использовать без дополнительной очистки.

Хлороформ марки "хч"

Для предохранения хлороформа от окисления кислородом воздуха в фосген в него обычно добавляют этанол в количестве 1 %.

Чистый трихлорметан получали перегонкой над P_2O_5 в токе азота, предварительно выдержав с концентрированной серной кислотой и промыв водой с последующей сушкой над хлоридом кальция. Наиболее чистой считается отгоняемая при 59-60 °С фракция.

1,2- Дихлорэтан марки "хч"

Очистка 1,2-дихлорэтана включает несколько этапов. Его многократно промывают 8-10 %-ным водным раствором щелочи, промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции, сушат над пятиокисью фосфора 10-15 часов и перегоняют дважды над тем же оксидом фосфора. Температура кипения 1,2-дихлорэтана равна 83 °С.

Изопропиловый спирт марки "хч"

Изопропанол сушат с использованием хлористого кальция и перегоняют фракционно, отбирая фракцию с $T_{\text{кип.}}=80-82$ °С.

Триэтиламин марки "хч"

Очистка триэтиламина заключалась в перегонке над металлическим натрием, кипячении с хлористым бензоилом и отделении от него, а также трехкратной перегонке над металлическим натрием.

Таблица 9

Свойства диоксисоединений и дигалогенидов

Мономеры (обозначения)	Формулы	$T_{пл},$ ($T_{кип.}$), °C	ММ, г/моль
4,4'-диоксидифенилпропан (Д)	$C_{15}H_{17}O_2$	156-157	228,294
3,3-ди(4-оксифенил)фталид (ФФ)	$C_{20}H_{14}O_4$	261	318,328
4,4'-дихлордифенилсульфон (ДХДФС)	$C_{12}H_8O_2Cl_2S$	147-148	287,164
4,4'-дихлордифенилкетон (ДХДФК)	$C_{13}H_8OCl_2$	145-156	251,114
Метиленхлорид (МХ)	CH_2Cl_2	39-40	84,933
Дихлорангидриды изо/тере-фталевой кислот	$C_8H_4O_2Cl_2$	40	203,025
Дихлорангидрид 1,1-дихлор-2,2-ди(п-карбоксифенил)-этилена (ХАЭТИК)	$C_{16}H_8O_2Cl_4$	101-102	374,648
1,1-дихлор-2,2-ди(п-оксифенил)этилен (С-2)	$C_{14}H_{10}O_2Cl_2$	213	281,690
1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-п-оксифенил)этилен (ТБС-2)	$C_{14}H_6O_2Cl_2Br_4$	150	597,648

Синтез олигосульфонов

Синтез олигосульфона на основе дифенилолпропана и 4,4'-дихлордифенилсульфона (ДХДФС)

В установку для высокотемпературной поликонденсации загружают 11,4 г (0,05 моль) диана, 40 мл диметилсульфоксида и 35 мл толуола. К раствору при 90 °С приливают 3,44 мл 18,35 н (0,10 моль) раствора NaOH, азеотропную смесь отгоняют при 140 °С. При 70-80 °С вносят 13,04 г (0,0455 моль) дихлордифенилсульфона. Реакцию ведут 6 часов при 170-175 °С. Полученную массу высаждают, промывают и сушат до постоянного веса.

Рецептура дана для олигоэфира ОС-10Д.

Синтез олигосульфона на основе фенолфталеина и 4,4'-дихлордифенилсульфона (n=10)

Синтез олигоариленсульфоноксида на основе фенолфталеина и ДХДФС проводят аналогично получению олигосульфонов на основе дифенилолпропана.

Исходные мономеры и растворители берутся в следующих соотношениях: 7,0032 г (0,0022 моль) 3,3-ди(4-оксифенил)фталида; 20 мл ДМСО; 35 мл толуола; 4,9 мл 9,0 н раствора гидроксида натрия (0,043 моль) и 5,74 г (0,02 моль) ДХДФС. Олигомеры ОС-1Ф и ОС-20Ф синтезируют также, только количества 3,3-ди(4-оксифенил)фталида и 4,4'-дихлордифенилсульфона берутся в иных соотношениях.

Синтез олигосульфона на основе 1,1-дихлор-2,2-ди(п-оксифенил)этилена (С-2) и 4,4'-дихлордифенилсульфона (ДХДФС)

В установку для поликонденсации вносят 5,62 г (0,02 моль) С-2, 40 мл ДМСО, 45 мл толуола и при 70 °С добавляют 3,98 мл (0,04 моль) 10,0 н раствора гидроксида натрия. При температуре 130-140 °С, отгоняют азеотроп.

При 80 °С в колбу вносят 2,87294 г (0,01 моль) ДХДФС и в течение 2 ч синтез проводят при 140 - 145 °С.

Полученный олигомер высаждают, промывают и сушат до постоянной массы. Реакционную массу разбавляют диметилсульфоксидом и осаждают в подкисленную воду.

Рецептура получения олигоэфира дана для ОС-1С-2. Другие олигосульфоны получают по той же рецептуре с учетом различных соотношений исходных мономеров.

Синтез олигоформалей

Синтез олигоформалей на основе диана (n=10)

В установку для поликонденсации вносят 67,9516 г (0,2976 моль) дифенилолпропана, 48,56 мл (0,6 моль) раствора NaOH, 250 мл ДМСО и 60 мл толуола. При температуре кипения отгоняют воду и толуол. Безводный раствор дифенолята охлаждают до комнатной температуры и добавляют 17,2 мл (0,27058 моль) хлористого метилена. Реакцию проводят при 40 °С в течение 0,5 ч и за такое же время поднимают температуру до 150 °С. Полученный олигоформаль осаждают, промывают и сушат при температуре ниже плавления.

Олигоформали ОФ-1Д, ОФ-5Д и ОФ-20Д синтезируют таким же способом, только при разных соотношениях дифенилолпропана и метиленхлорида.

Синтез олигоформалей на основе 3,3-ди(4-оксифенил)фталида (n=10)

Синтез олигоформали на основе фенолфталеина и дихлорметана проводят также, как и синтез олигомеров на основе дифенилпропана.

Исходные вещества взяты в следующих количествах: 17,56 г 3,3-ди(4-оксифенил)фталида; 64,7797 мл ДМСО; 35 мл толуола; 10,0 мл 8,987 н раствора гидроксида натрия и 3,2 мл метиленхлорида.

Олигоформали ОФ-1Ф ОФ-5Ф и ОФ-20Ф синтезируют тем же способом, но при разных соотношениях 3,3-ди(4-оксифенил)фталида и метилхлорида: 2:1; 6:5; 21:20.

Синтез олигомеров на основе бисфенола 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил) этилена

Олигокетон с n=1 на основе 4,4'-дихлорбензофенона и 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилена (ТБ-С-2)

В установку для поликонденсации загружают 2,984 г (0,005 моль) ТБС-2, 15 мл ДМСО и 35 мл толуола. Температуру поднимают до 80 °С, прибавляют 0,98 мл 10,16 н (0,01 моль) раствора NaOH и при 140 °С отгоняют толуол с водой. Далее температуру опускают до 40-50 °С и прибавляют 0,62778 г (0,0025 моль) 4,4'-дихлорбензофенона. Синтез проводят при 140 °С в течение двух часов. В реакционную массу добавляют 15 мл диметилсульфоксида и олигомер осаждают в подкисленную дистиллированную воду. Осадок отделяют, промывают многократно дистиллированной водой и сушат до постоянной массы.

Олигомеры ОК-5ТБС-2, ОК-10ТБС-2 и ОК-20ТБС-2 синтезируют также, только при разных соотношениях 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилена и 4,4'-дихлордифенилкетона.

Синтез полисульфонформалей

Синтез полисульфонформалей на основе ОС-1Д, ОФ-1Д и ХАЭТИК [217]

В установку для поликонденсации на 150 мл, с системой для перемешивания вносят 0,67 г (0,001 моль) олигосульфона с $n=1$ (мол. масса=670,90), 0,469 г (0,001 моль) олигоформала с $n=1$ (мол. масса=468,59), 70 мл хлористого метилена, 0,57 мл (0,004 моль) триэтиламина и перемешивают. Далее прибавляют 0,75 г (0,002 моль) дихлорангидрида ХАЭТИК.

Реакцию проводят 1 час, затем добавляют дихлорметан и раствор выливают в изопропанол. Выпавший осадок отфильтровывают и промывают водой и сушат до постоянной массы. Вязкость 0,5 %-ного раствора полимера в хлороформе 1,67 дл/г. Выход=97 %.

Синтез полисульфонформалей на основе ОС-1Ф, ОФ-1Ф и ХАЭТИК [218]

В установку для поликонденсации емкостью 100 мл, снабженную системой перемешивания, вносят 0,85 г (0,001 моль) олигосульфона ОС-1Ф с $n=1$ (мол. масса=850,96), 0,649 г (0,001 моль) олигоформала ОФ-1Ф с $n=1$ (мол. масса=648,67), 70 мл хлористого метилена, 0,57 мл (0,004 моль) триэтиламина и перемешивают. Далее в реакционную колбу вносят 0,75 г (0,002 моль) дихлорангидрида ХАЭТИК.

Синтез продолжается 1 час, после чего добавляют дихлорметан и полученную массу выливают в пропанол. Осадок отделяют, многократно промывают дистиллированной водой и сушат до постоянства массы. Приведенная вязкость 0,5 %-ного раствора полимера в хлороформе равна 1,10 дл/г. Выход=98 %.

Синтез полисульфонформалей на основе ОС-1Ф, ОФ-1Ф и ДХАТ/ИК [220]

В установку для поликонденсации на 150 мл, с перемешивающим механизмом, вносят 0,85 г (0,001 моль) олигосульфона с $n=1$ (мол. мас-

са=850,96), 0,649 г (0,001 моль) олигоформаль с $n=1$ (мол. масса=648,67), 70 мл хлористого метилена, 0,57 мл (0,004 моль) триэтиламина и перемешивают. К реакционной массе добавляют 0,41 г (0,002 моль) эквимольной смеси дихлорангидридов тере- и изофталевой кислот. Продолжительность синтеза 1 час, затем реакционную массу разбавляют дихлорметаном и выливают в изопропанол. Полимер отфильтровывают, промывают водой и сушат до постоянной массы.

Синтез простых и сложных полиэфиров на основе олигосульфонов, содержащих дихлорэтиленовую группу [221]

Синтез сложных полиэфиров на основе ОС-10С-2 и ДХАТ/ИК акцепторно-каталитической поликонденсацией

В установку для поликонденсации на 300 мл, с механизмом для перемешивания, загружают 52,35 г (0,01 моль) олигосульфона со степенью конденсации $n=10$ и 200 мл 1,2-дихлорэтана. К полученному раствору добавляют 2,82 мл (0,02 моль) триэтиламина и при перемешивании вносят смесь дихлорангидридов фталевых кислот в количестве 2,03 г (0,01 моль). Реакция завершается за один час. Раствор разбавляют 100 мл 1,2-дихлорэтана и осаждают полиэфир в изопропанол. Осадок промывают и сушат до постоянной массы.

Синтез сложных полиэфиров на основе ОС-10С-2 и ХАЭТИК акцепторно-каталитической поликонденсацией

В колбу на 250 мл загружают 52,35 г (0,01 моль) олигосульфона со степенью конденсации $n=10$ и 200 мл 1,2-дихлорэтана. К реакционной массе приливают 2,82 мл (0,02 моль) триэтиламина и при перемешивании вносят ХАЭТИК в количестве 3,74 г (0,01 моль). Реакция при 20-25 °С продолжается

1 час. Затем массу разбавляют 50 мл дихлорэтана и высаждают в изопропиловый спирт. Высокомолекулярное соединение отфильтровывают, промывают дистиллированной водой многократно и сушат до постоянства массы.

Синтез простых полиэфиров на основе ОС-1С-2 и 4,4'-дифторбензофенона

В установку для поликонденсации с механизмом для перемешивания на 250 мл, загружают 7,76 г (0,01 моль) олигосульфона со степенью конденсации $n=1$, 50 мл диметилсульфоксида, 50 мл толуола и 2,04 мл (9,8 н) раствора NaOH. Температуру реакционной массы поднимают до 140 °С и синтез проводят под током инертного газа (азота или аргона) до полного удаления следов воды. После отгонки толуола реакционную массу охлаждают до 80-100 °С, добавляют 2,18 г (0,01 моль) 4,4'-дифтордифенилкетона. Продолжительность синтеза при 170-175 °С - 3 часа. Раствор полимера разбавляют 50 мл ДМСО и высаждают в дистиллированную воду. Полученный полимер промывают дистиллированной водой многократно и сушат при 100 °С в течение 24 часов.

Синтез простых и сложных полиэфиров на основе олигокетонов, содержащих дихлорэтиленовую группу[232]

Синтез сложных полиэфиров на основе ОК-1ТБС-2 и ДХАТ/ИК

В установку для поликонденсации с механизмом для перемешивания на 250 мл, загружают 13,7164 г (0,01 моль) олигокетона с молекулярной массой 1371,635 и степенью конденсации $n=1$ и 100 мл 1,2-дихлорэтана. К раствору приливают 2,82 мл (0,02 моль) триэтиламина и при перемешивании вносят эквимольную смесь фталевых кислот в количестве 2,03 г (0,01 моль). Синтез проходит при 20-25 °С в течение 1 часа. Затем раствор полимера разбавляют 150 мл дихлорэтана и выливают в изопропиловый спирт. Полимер

отфильтровывают, многократно промывают дистиллированной водой и сушат до постоянства массы.

Синтез сложных полиэфиров на основе ОК-20ТБС-2 и ХАЭТИК

В установку для поликонденсации с механизмом для перемешивания на 500 мл, вносят 160,9 г (0,01 моль) олигокетона с молекулярной массой 16094,971 и степенью конденсации $n=20$ и 250 мл дихлорэтана. После растворения приливают 2,8 мл (0,02 моль) триэтиламина и вносят дихлорангидрид ХАЭТИК с мол. массой 374,05 в количестве 3,7405 г (0,01 моль). Синтез проходит при 20-25 °С в течение 1 часа. Затем раствор полимера разбавляют 150 мл дихлорэтана и выливают в изопропиловый спирт. Полимер отфильтровывают, многократно промывают дистиллированной водой и сушат до постоянства массы.

Синтез простых полиэфиров на основе ОК-10ТБС-2 и 4,4'-дифторбензофенона

В установку для поликонденсации с механизмом для перемешивания на 500 мл вносят 83,46 г (0,01 моль) олигокетона со степенью конденсации $n = 10$, 200 мл ДМАА, 100 мл хлорбензола, 2,18 г (0,01 моль) 4,4'-дифтордифенилкетона, 1,79 г (0,013 моль) K_2CO_3 . Реакцию проводят при 170-180 °С в течение 6 часов в инертной среде. Раствор полимера разбавляют 150 мл ДМАА и высаждают в дистиллированную воду. Полимер многократно промывают дистиллированной водой и сушат при 100 °С в течение 24 часов.

Способы получения полиэфиркетонов

Получение полиэфиркетонов по способу 1 [233]

В установку для поликонденсации с механизмом для перемешивания на 200 мл загружают 11,59 г (0,05 моль) дифенилолпропана, 20 мл ДМСО, 30 мл толуола и при перемешивании и температуре 70-80 °С добавляют 10 мл

(10,16 н) раствора NaOH. Реакцию проводят при 140 °С под током инертного газа (азота или аргона) до полного удаления следов воды. После отгонки толуола при 80-100 °С добавляют 6,38 г (0,025 моль) 4,4' -дихлорбензофенона. Продолжительность синтеза составляет 3 часа при 160-170 °С. К реакционной массе добавляют 554235 г (0,0254 моль) 4,4' -дифторбензофенона и 100 мл. ДММА и синтез продолжают еще 3 часа. Раствор полимера разбавляют 50 мл ДММА и высаждают в дистиллированную воду. Полученный полимер промывают дистиллированной водой многократно и сушат при 100 °С в течение 24 часов. Выход полимера-98 %, вязкость- 1,6 дл/г.

Получение полиэфиркетонов по способу 2 [234]

В установку для поликонденсации с механизмом для перемешивания загружают 10,27 г (0,045 моль) 2,2- бис(4-гидроксифенил)пропана, 10,2728 г (0,041 моль) 4,4'-дихлорбензофенона, 8,086 г (0,0585 моль) карбоната калия, 40 мл N,N-диметилацетамида, 50 мл хлорбензола и при перемешивании и температуре 165 °С синтез проводят в течение 3 часов. Синтез проводят под током инертного газа (азота или аргона) до полного удаления следов воды. Далее добавляют 0,89 г (0,004 моль) 4,4'-дифтордифенилкетона и синтез при 160-170 °С проводят в течение 3 часов. Раствор полимера разбавляют 50 мл диметилацетамида и выливают в дистиллированную воду. Полученный полимер промывают дистиллированной водой многократно и сушат при 100 °С в течение 24 часов. Выход полимера-97 %, вязкость - 1,47 дл/г.

Методики инструментальных исследований мономеров, олигомеров и полимеров

Получение полимерных пленок

Полимерные пленки получены из раствора хлороформа при комнатных условиях и высушены в вакууме в течение 10-24 часов при 80-100 °С до постоянной массы.

ИК-спектроскопия олигомеров и полимеров

ИК-спектры образцов снимали на ИК- Фурье-спектрометре ФСМ 1201 с компьютерной системой управления производства АО «СПб Инструментс» (Санкт-Петербург).

Элементный анализ олигоэфиров и полиэфиров

Элементный анализ полученных образцов проводили на элементном флуоресцентном анализаторе Спектроскан МАКС-GV.

Определение вязкости и средневязкостной молекулярной массы

Определение приведенной вязкости проводили в вискозиметре Освальда с висячим уровнем, при температуре $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ для концентраций 0,5 г/дл. Используя следующие соотношения, вычисляли $\eta_{\text{отн.}}$, $\eta_{\text{уд.}}$, $\eta_{\text{прив.}}$:

$$\eta_{\text{отн.}} = \eta_{\text{р-ра}} / \eta_{\text{р-ля}}; \quad \eta_{\text{уд.}} = \eta_{\text{отн.}} - 1; \quad \eta_{\text{прив.}} = \eta_{\text{уд.}} / C$$

Определив характеристическую вязкость $[\eta]$ при известных величинах K и α , по уравнению Марка-Хаувинка-Куна, определили средневязкостную молекулярную массу полимера:

$$[\eta] = K \cdot M^{\alpha}$$

Полидисперсность полиэфиров

Полидисперсность полиэфиров исследовалась методом турбидиметрического титрования на приборе ФЭК-56М. Для исследования применяли растворы полимеров с концентрацией 0,05 г/л; в качестве осадителя использовался изопропиловый спирт. Титрование во всех случаях проводили в про-

бирке, термостатированной при 20 °С при постоянной интенсивности перемешивания.

Термомеханический анализ

Термомеханические измерения проводили на приборе УИП–70 при постоянной нагрузке (напряжение сжатия 0,08 МПа). За температуру размягчения полимера принимали точку пересечения касательных к ветвям термомеханических кривых в области течения.

Термогравиметрический анализ

Термогравиметрический анализ осуществлялся на дериватографе фирмы «МОМ» (Венгрия), скорость нагрева образцов составляла 5 град/мин, навеска образца 25 мг, среда – воздух.

Деформационно-прочностные свойства

Механические свойства полиэфиров исследованы в условиях одноосного растяжения (зависимость условного напряжения от относительной деформации) на приборе Поляни при температуре 20 °С, относительной скорости растяжения $0,017 \text{ с}^{-1}$ и различных скоростях деформации.

Исследование огнестойкости

Метод кислородного индекса (КИ) (ASTM В 286, ГОСТ 12.1.044-89)

Кислородный индекс есть минимальное содержание кислорода в ламинарной азотно-кислородной смеси, необходимое для поддержки горения вертикально расположенного образца $10 \times 4 \pm 0,5$ мм при поджоге сверху в течение 180 ± 3 с. При этом линейная скорость движения окислительной смеси 4 ± 1 см/с. Для пленочных материалов используют стальную рамку 250×50 мм.

Значение КИ вычисляются по формуле:

$$KI = \frac{[O_2]}{[O_2] + [N_2]},$$

где $[O_2]$ и $[N_2]$ – объемные концентрации кислорода и азота в предельной смеси. Для каждого материала значения КИ берут средним из пяти испытаний. Точность определения КИ – 0,5 %.

ВЫВОДЫ

1. Различными методами поликонденсации получено более двадцати новых сополимеров и блок-сополимеров, отличающихся составом и строением, а также разработаны методы регулирования свойств ароматических блок-сополиэфиров в желаемом направлении путем введения некоторых структурных звеньев в макромолекулы.
2. Разработанные новые способы позволяют получить полиэфиркетоны количественным выходом и высокими значениями вязкости при относительно мягких условиях и за короткое время без признаков гелеобразования.
3. Показано, что синтезированные блок- и сополиэфиры по своим эксплуатационным характеристикам заметно превосходят аналогичные характеристики промышленных полиэфиров. Установлено, что полиэфиры на основе различных дихлорэтиленсодержащих диоксисоединений и дигалогенидов обладают высокими термо-, тепло- и огнестойкостью, деформационно-прочностными характеристиками.
4. Синтезированные полиэфиры с дихлорэтиленовыми группами в основной цепи при термической обработке дают пространственные структуры. Последние заметно отличаются по деформационно-прочностным характеристикам.
5. Пленкообразующая способность и растворимость в низкокипящих органических растворителях предполагают синтезированным полиэфирам большую перспективу в качестве пленочных материалов, покрытий и клеев. Некоторые бромсодержащие синтезированные блок-сополимеры представляют интерес как негорючие и высокопрочные материалы конструкционного назначения.
6. Доступность исходного сырья и высокие показатели основных характеристик полимеров, полученных на их основе, а также простота и экономичность разработанных способов получения блок- и сополиэфиров дают основание считать их промышленно перспективными полимерными материалами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Валецкий П.М., Виноградова С.В., Коршак В.В., Сторожук И.П. Поликонденсационные пути синтеза блоксополимеров. // Синтез и свойства блок-сополимеров. - Киев, 1983. -С. 18-53.
2. Виноградова С.В., Васнев В.А. Поликонденсационные процессы и полимеры. - М.: «Наука, МАИК и Наука/Интерпериодика». 2000. -372с.
3. Сторожук И.П., Валецкий П.М. Блоксополимеры поликонденсационного типа. //Успехи химии. 1979. -Т.48. -№1. -С.75-114.
4. Висанатхан Н. В, Шридхар Дж., Говарикер В. Р. Висанатхан Н. В. Полимеры. - М: Наука. 1990. - 395 с.
5. Morrison C., Macnaiv R., Mac Donald C., Wikman A., Biomaterials. 1995. - Vol.16. - No13. -P. 987- 992.
6. Бюллер К.-У. Теплостойкие и термостойкие полимеры. - М.: Химия, 1984. - 1056 с.
7. Rao V. Lakshmana. Polyether ketones // J. Macromol. Sci. 1995. – Vol.35. – No 4, -P. 661.
8. Фрейзер А. Г. Высокотермостойкие полимеры. - М.: Химия. 1970. – 295 с.
9. Чеботарев В. П., Болотина Л. М. Исследования в области химии и технологии полисульфонов //Пласт. массы, 2003. - No11. -С.3-6.
10. Темираев К. Б. Синтез и свойства полиэфиров, полиформалей и блоксополимеров на их основе: Дис. ...д-ра хим.наук. - Нальчик,2000. - 311с.
11. Поликарбонаты. Каталог. НИИТЭХИМ, Черкассy, 1986. - 31 с.
12. Смирнова О.В. Поликарбонаты. – М.: Химия, 1975. -288 с.
13. Энциклопедия полимеров. - М.: Советская энциклопедия, 1977. - т.3. - с. 126-130.
14. Шнелл Г. Физика и химия поликарбонатов. – Пер. с англ. – М.: Химия, 1967. – 230 с.
15. Ли Г. Новые линейные полимеры. - М.: Химия, 1972. - 280с.
16. Висанатхан Н.В., Шридхар, Говарикер В.Р. Полимеры. - М.: Наука. 1992 - 390 с.
17. Stoenescu F.A. Tehnopolimeri. - Rev. Chem., 1981. Vol. 32, No 8, - P. 735-759.

18. I.B.Rose. In High Performance Polymers: Their Origin and Development (R.B. Seymour and G.S. Kirschenbaum, Eds.), Elsevier, New York, 1986.
19. Новые поликонденсационные полимеры. / Под ред. Роговина З.А. – М.: Мир, 1969. – 295 с.
20. ICI: lavenizest aut polymers de specialite. Rev.gen.cauch et plast. 1986. 63. No 663. P. 151-154. – РЖХим. 1987, 6Г364.
21. Терио С. Свойства и применение специальных пластмасс. Полиэфиркетон. Коге дзайре. 1982. т. 30. № 9. С. 32-34. -РЖХим. 1983, 12Т57.
22. Полиэфирэфиркетон/ Коге дзайре, т. 34. № 9. С. 108-109. - РЖХим. 1987, 10Т108.
23. Виноградова С.В. Полиарилаты. Получение и свойства. // Успехи химии. –1994. – Т.63, № 10. – С. 885-904.
24. McGrail P.T. Polyaromatics // J. Polym. Int. – 1996. – Vol. 41, No 2. – P. 103-121.
25. Hay A.S. Aromatic polyeters. // Adv. Polym. Sci. – 1967. – Vol.4, No 4. – P. 495–525.
26. Болотина Л.М. Исследования в области химии ароматических полисульфонов// Пласт. массы. -2003.- №11.- С. 4-8.
27. Милицкова Е.А. Свойства, переработка и применение сложных ароматических полиэфиров. // М.: НИИТЕХИМ, 1991. - 65 с.
28. Saechtling Kunststoff – Taschenbuch. 27 Ausgabe, Munchen – Wien, 1999, S. 500-505.
29. Williams Dede. Taking a PEEK into China. Eur. Chem. News. 2005. 83, No 2165, P. 30-31.
30. Шаов А.Х., Хараев А.М. Ароматические полиэфиркетоны и полиэфирэфиркетоны. Пласт. массы. 1990г., №11, с. 14-17.
31. Заявка 2355464 Великобритания. Kemmish David John, Wilson Brian. Aromatic polyetherketones. Заявл. 11.02.2000; Оpubл. 25.04.2001
32. Хараев А. М., Бажева Р. Ч., Казанчева Ф. К. и др. Ароматические полиэфиркетоны. Мат. 2 Всерос. научн.-практ. конф. Нальчик: Изд-во Каб.-

- Балк. гос. ун-та. 2005, с. 67-73.
33. Заявка 1464662 ЕПВ. Toriida Masahiro, Kuroki Takashi, Abe Takaharu. Polyether ketone and method for production thereof. Заявл. 10.12.2002; Оpubл. 06.10.2004.
 34. Rueda D. R., Zolotukhin M. G., Cagiao M. E. On the effect of reaction conditions on morphology of aromatic poly(ether-ketone)s, PEKK. J. Macromol. Sci. B. 2001. 40, No 5, с. 709-731.
 35. Заявка 10116391 Германия. Bauer Bernd Sulfoniertes Polyetherketonketon. Заявл. 28.03.2001; Оpubл. 10.10.2002.
 36. Патент 7217780 США. Polyeterketone and method of producing the same. Заявл. 10.12.2002; Оpubл. 15.05.2007.
 37. Патент 2427591 РФ. Хараев А.М., Бажева Р.Ч. Способ получения ароматического полиэфиркетона. Заявл. 20.10.2009; Оpubл. 27.08.2011.
 38. Патент 2383559 РФ. Хараев А. М. Способ получения полиэфиркетонов. Заявл. 26.02.2008; Оpubл. 10.03.2010.
 39. Патент 2388768 РФ Мусаев Ю. И., Мусаева Э. Б., Микитаев А. К. и др. Способ получения полиэфиркетонов. Заявл. 29.07.2008; Оpubл. 10.05.2010.
 40. Kharayev A. M., Bazheva R. Ch., Kazancheva F. K., Grinyova L. G. Poly(arylene ether ketone)s. 19 Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry, Volgograd, 25-30 Sept., 2011.
 41. Салазкин С. Н., Шапошникова В. В., Донецкий К. И. и др. Метод синтеза полиэфиркетонов.// Пласт. массы. 1999, № 2, с. 28.
 42. Салазкин С. Н., Шапошникова В. В., Донецкий К. И. и др. Синтез дигалогенпроизводных, содержащих фталидную группировку.// Изв. РАН. Сер. Хим, 2000, № 6, -С. 1099-1102.
 43. Заявка 102008002460 Германия. Richter Alexander, Schiemann Vera, Gerwert Claudia, Maul Jurgen Verfahren zur Herstellung von Polyarylenetherketonen. Заявл. 17.06.2008; Оpubл. 24.12.2009.
 44. Курилкина А. Н., Козырева Н. М., Рябев А. Н., Салазкин С. Н. Синтез 2-

- (β -гидроксиэтил)-3,3-бис-(4'-гидроксифенил)фталимида и полиариленаэфиркетона на его основе.// Успехи в химии и химической технологии. 2002. 16, № 3, с. 68.
45. Салазкин С. Н., Шапошникова В. В. Синтез полиариленаэфиркетонов в высококипящих амидных растворителях. //Высокомолекул. соедин. 2004. 46, № 4. -С. 638-644.
46. Салазкин С. Н., Шапошникова В. В. Влияние условий поликонденсации на синтез полиариленаэфиркетонов. Высокомолекул. соедин. 2003. 45, № 1. – С. 113-116.
47. Шарапов Д. С., Салазкин С. Н., Шапошникова В. В., и др. Исследование синтеза аморфных полиариленаэфиркетонов в амидных растворителях различного типа. Тез. докл. Всерос. конф. «Современные проблемы химии высокомолекулярных соединений: высокоэффективные и экологически безопасные процессы синтеза природных и синтетических полимеров и материалов на их основе»: Улан-Удэ: Изд. СО РАН. 2002. -С. 183.
48. Рябев А. Н., Салазкин С. Н., Донецкий К. И., Шапошникова В. В. Исследование химических превращений полиариленаэфиркетонов, содержащих боковые реакционноспособные группы. Тез. докл. Всерос. конф. «Современные проблемы химии высокомолекулярных соединений: высокоэффективные и экологически безопасные процессы синтеза природных и синтетических полимеров и материалов на их основе»: Улан-Удэ: Изд. СО РАН. 2002. -С. 134.
49. Салазкин С. Н. и др. Влияние изомерии дифторбензофенона на синтез и свойства полиариленаэфиркетонов.// Изв. РАН. Сер. хим.. 2001, № 7, с. 1152-1156.
50. Донецкий К. И. Синтез и свойства полиэфиркетонов с кардовыми и боковыми функциональными группами: Автореф. дис. к. х. н. Ин-т элементо-орган. соедин. РАН, Москва, 2000. - 24 с.
51. Дубровина Л. В., Салазкин С. Н., Тимофеева Г. И. и др. Исследование разбавленных растворов полиариленаэфиркетонов.// Высокомолекул. со-

- ед. 2001. 43, № 12. -С. 2170-2175.
52. Бажева Р.Ч. Ароматические олигоэфиры и сополиэфиры, содержащие дихлорэтиленовые, кетонные и другие группы в основной цепи. Дис. докт.хим.наук. Нальчик, 2010. – 317 с.
53. Chen Chunhai, Liu Baijun, Hu WeiSoluble aromatic poly(ether ketone)s with a pendant 3,5-ditrifluoromethylphenyl group.// Polymer. 2004. 45, No 10, с. 3241-3247.
54. Русанов А. Л., Кумыков Р. М., Русанов А. Л. Простые ароматические полиэфиры и полиэфиркетоны на основе динитропроизводных хлораля. Мат. 2 Всерос. научно-практ. конф. «Новые полимерные композиционные материалы»: Нальчик: Изд-во Каб.-Балк. гос. ун-та. 2005, с. 225-228.
55. Xu Hai-yun, Liu Xiao-ling, Cai Ming-zhong, Jiangxi shifan daxue хuebao. Ziran kexue ban// J. Jiangxi Norm. Univ. Natur. Sci. Ed. 2001. 25, No 4, с. 292-294.
56. Fritsch Detlev, Vakhtangishvili Lali, Kricheldorf Hans R. Syntheses of branched poly-etherketones with pendant functional groups based on 1,1,1-tris(4-hydroxyphenyl)ethane.// J. Macromol. Sci. A. 2002. 39, No 11, с. 1335-1347.
57. Патент 2401826 РФ. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Ольховая Г.Г. и др. Мономер для поликонденсации. Оpubл. 20.10.2010. Бюл. № 29.
58. Патент 2413713 РФ. Бажева Р.Ч., Хараев А.М. Мономер для поликонденсации. Оpubл. 10.03.2011. Бюл. № 7.
59. Патент 6849707 США. Quinoxaline-containing hyperbranched aromatic poly(ether-ketones). Заявл. 23.10.2003; Оpubл. 01.02.2005; НПК 528/423.
60. Akiba Curato, Watanabe Kenji, Nagai Kazukiyo, Hirata Yuichi, Nguyen Quang Trong Preparation and solubility of water-methanol mixtures in sulfonated poly(etherketone) containing a cardo-ring structure. //J. Appl. Polym. Sci. 2006. 100, No 2, с. 1113-1123.
61. Кумыков Р. М., Кетова С. С., Русанов А. Л. Ароматические полиэфиры и полиэфиркетоны на основе производных хлораля. Тез. докл. IX Всерос.

- студ. научн. конф. «Проблемы теоретической и экспериментальной химии: Екатеринбург, 21- 23 апр., 1999. Екатеринбург: Изд-во УрГУ. 1999, с. 222-223.
62. Кумыков Р. М. Простые ароматические полиэфиры и полиэфиркетоны на основе динитро-производных хлораля.// Пласт. массы. 2008, № 3, с. 22-24.
63. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Кереева Л.Ю., Лукожев Р.В. Синтез и свойства ненасыщенных полиэфиркетонов блочного строения.// Пластические массы. 2012. № 12. – С. 38-42.
64. Казанцева В. В., Аскадский А. А., Салазкин С. Н. и др. Влияние химического строения полиэфиркетонов на их физические характеристики.// Высокомолекул. соедин. 2001. 43, № 1, с. 125-128.
65. Xu Hai-yun, Cai Ming-zhong, Xu Hai-yun, Li Wei, Song Cai-sheng Gaofenzi cailiao kexue yu gongcheng //Polym Mater. Sci. Technol.. 2003. 19, No 5, с. 69-72.
66. Colquhoun Howard M., Aldred Peter L., Zhu Zhixue, Williams David J. First structural analysis of a naphthalene-based poly(ether ketone): crystal and molecular simulation from X-ray powder data and diffraction modeling. //Macromolecules. 2003. 36, No 17, p. 6416-6421.
67. Cai Ming-Zhong, Liu Xiao-Ling, Xu Hai-Yun, Li Wei Synthesis and characterization of polyether ketone ether ketone ketones containing naphthalene ring. Yingyong huaxue Chin. //J. Appl. Chem. 2002. 19, No 6, p. 591-593.
68. Liao Gong Xiong, Jian Xi Gao, Guo Xiao Yuan, Wang Jin Yan Synthesis and properties of polyetherketones containing sulfide and phthalazinone. Chin. Chem. Lett.. 2002. 13, No 7, p. 607-608.
69. Hamciuc Corneliu, Bruma Maria, Klapper Markus Synthesis and study of sulfonated poly(ether-ketone)s. Rev. roum. chim.. 2003. 48, No 4, p. 307-314.
70. Corneliu Hamciuc, Maria Bruma, Marcus Klapper Sulfonated polyetherketones containing hexafluoroisopropylidene groups. //J. Macromol. Sci. A. 2001. 38, No 7, с. 659-671.

71. Bauer B., Jones D. J., Roziere J. Electrochemical characterisation of sulfonated polyetherketone membranes. //J. New Mater. Electrochem. Syst. 2000. 3, No 2, p. 93-98.
72. Tunca Umit, Hizal Gurkan Synthesis and characterization of aromatic poly(ether ketone)s containing cyclotriphosphazene units. //J. Polym. Sci. A. 2000. 38, No 13, p. 2300-2305.
73. Cheng Cai-xia, Song Cai-sheng Jiangxi Shifan daxue xuebao. Ziran kexue ban //J. Jiangxi Norm. Univ. Natur. Sci. Ed. 2002. 26, No 2, p. 98-101.
74. Cheng Cai-xia, Liu Xiao-ling, Song Cai-sheng Jiangxi shifan daxue xuebao. Ziran kexue ban //J. Jiangxi Norm. Univ. Natur. Sci. Ed. 2002. 26, No 1, p. 60-63.
75. Роговина Л. З., Никифорова Г. Г., Васильев В. Г. и др. Полиариленэфир-кетоны, содержащие боковые карбоксильные группы, как основа для создания ароматических полиэлектролитов и иономеров. Тез. докл. 3 Всерос. Каргинской конф., посвященной 250-летию Московского государственного университета, "Полимеры – 2004» М.: Изд-во МГУ. Т. 1. 2004, - С. 355.
76. Cai Mingzhong, Zhu Meihua, Yu Yikai Synthesis and characterization of polyether-ketone-ether-ketone-ketone/poly-ether-ether-ketone-ketone copolymers containing naphthalene and pendant cyano groups. //J. Appl. Polym. Sci. 2009. 112, No 6, P. 3225-3231.
77. Li Jianying, Yu Yikai, Cai Mingzhong, Song Caisheng Shiyou huagong //Petrochem. Technol. 2006. 35, № 12, P. 1179-1183.
78. Song Cai-Sheng, Luo Qiu-Yan, Yi-Huo, Luo Zhuo, Sheng Shou-Ri, Luo Zhuo, Liu Xiao-Ling Synthesis and properties of novel organosoluble aromatic polyetherketones containing pendant methyl groups and sulfone linkages.// J. Appl. Polym. Sci.. 2008. 107, No 1, c. 683-687.
79. Guo Meimei, Liu Baijun, Guan Shaowei, Liu Chang, Qin Hongyi, Jiang Zhenhua Novel polyarylene-ether-ketones containing sulfonic/carboxylic groups. //J. Membr. Sci. 2010. 362, No 1-2, P. 38-46.

80. Jiang Zhen-Hua, Pang Jin-Hui, Zhang Hai-Bo, Liu Bai-Jun, Li Xue-Feng
Gaodeng xuexiao huaxun xuebao //Chem. J. Chin. Univ. 2009. 30, No 2, P. 430-432.
81. Zhang Yang, Zhang Gang, Wan Ying. Synthesis and characterization of poly-arylene-ether-ketones bearing pendant sulfonic acid groups for proton exchange membrane materials. //J. Polym. Sci. A. 2010. 48, No 24, P. 5824-5832.
Yildiz Emel, Inan Tulay Yilmaz, Yildirim Huseyin. Thermal and mechanical properties of poly(arylene ether ketone)s having pendant tertiary butyl groups. //J. Polym. Res. 2007. 14, No 1, P. 61-66.
82. Рябев А. Н., Салазкин С. Н., Шапошникова В. В. и др. Исследование синтеза кардового полиариленэфиркетона с боковой гидроксильной группой. Тез. докл. 3 Всерос. Каргинской конф., посвященной 250-летию Московского государственного университета, "Полимеры – 2004» М.: Изд-во МГУ. Т. 1. 2004, - С. 133.
83. Fritsch Detlev, Vakhtangishvili Lali, Kricheldorf Hans R. Syntheses of branched poly-ether-ketones with pendant functional groups based on 1,1,1-tris(4-hydroxyphenyl)ethane. //J. Macromol. Sci. A. 2002. 39, No 11, P. 1335-1347.
84. Патент 6639042 США. Hyperbranched poly(arylene-ether-ketone-imide) containing thermally reactive groups. Заявл. 27.02.2002; Опубл. 28.10.2003.
85. Mullen K., Le Guen A., Klapper M. Synthesis and properties of flexible poly(ether ketone) backbones, grafted with stiff, monodisperse side chains. //Macromol. 1998. 31, No 19, P. 6559-6565.
86. Choi Ja-Yong, Tan Loon-Seng, Baek Jong-Beom Self-controlled synthesis of hyperbranched poly(ether ketone)s from A3+B2 approach via different solubilities of monomers in the reaction medium. //Macromolecules. 2006. 39, No 26, P. 9057-9063.
87. Kwak Seung-Yeop, He Chunqing, Suzuki Takenori, Lee Sang-Hoon Effect of dendritic architecture on localized free volume of poly(ether ketone)s as

- probed by positron annihilation spectroscopy. //J. Polym. Sci. A. 2004. 42, No 15, P. 3853-3859.
88. Kricheldorf Hans R., Vakhtangishvili Lali, Schwarz Gert, Kruger Ralph-P. Cyclic hyperbranched poly(ether ketone)s derived from 3,5-bis(4-fluorobenzoyl)phenol. // Macromolecules. 2003. 36, No 15, P. 5551-5558.
 89. Kwak Seung-Yeop, Lee Hyun Young Molecular relaxation and local motion of hyperbranched poly(ether ketone)s with reference to their linear counterpart. 1. Effect of degrees of branching. //Macromolecules. 2000. 33, No 15, P. 5536-5543.
 90. Kwak Seung-Yeop, Ahn Dae Up Processability of hyperbranched poly(ether ketone)s with different degrees of branching from viewpoints of molecular mobility and comparison with their linear analogue. //Macromolecules. 2000. 33, No 20, P. 7557-7563.
 91. Baek Jong-Beom, Tan Loon-Seng, Jeon In-Yup Synthesis of linear and hyperbranched poly-etherketones containing flexible oxyethylene spacers. //J. Polym. Sci. A. 2007. 45, No 22, P. 5112-5122.
 92. Wang David H., Mirau Peter, Li Bing. Solubilization of carbon nanofibers with a covalently attached hyperbranched poly(ether ketone). //Chem. Mater. 2008. 20, No 4, P. 1502-1515.
 93. Li Xiujie, Zhang Shuling, Wang Hui. Study of blends of linear poly(ether ether ketone) of high melt viscosity and hyperbranched poly(ether ether ketone). //Polym. Int. 2011. 60, No 4, P. 607-612.
 94. Shi Wei, Fang Changshui, Pan Qiwei. Poling optimization and optical loss measurement of the polyetherketone polymer films. Solid State Commun. 2000. 116, No 2, P. 67-71.
 95. Berry G. C. Conformational properties of poly-ethersulfone and poly-ether ketone. //Macromolecules. 1999. 32, No 23, P. 7939-7941.
 96. Fujita S., Shinyama K.. Dielectric and thermal properties of irradiated polyetheretherketone. IEEE Trans. Dielec. and Elec. Insul. 2001. 8, No 3, P. 538-542.
 97. Shi Wei, Fang Changshui, Guo Shiyi. Investigation on dielectric properties of

- the polyetherketone nanocomposite with lead titanate ultrafines. //Can. J. Phys.. 2001. 79, No 5, P. 847-856.
98. Goodwin A. A., Atkinson J. R., Hay J. N., Mercer F. W. Dielectric relaxation behaviour of fluorinated aromatic poly(ether)s and poly(ether ketone)s. //Polymer. 1999. 40, No 6, P. 1515-1524.
 99. Mori Shin-ichiro, Miyata Shiro, Yonezawa Noriyuki. Synthesis of aromatic poly-etherketones having adhesion property to steel surface. //React. and Funct. Polym. 2002. 53, No 1, P. 11-17
 100. Горбаткина Ю. А., Корнеева Н. В. Адгезия полиэфиркетонов к волокнам. Науч. конф. Института химической физики имени Н. Н. Семенова РАН, Москва, 14-23 апр., 1998. М.: Изд-во Ин-та хим. физ. РАН. 1998, - С. 56.
 101. Кумыков Р. М., Кетова С. С., Русанов А. Л. Простые ароматические полиэфирсы на основе производных хлораля. Проблемы теоретической и экспериментальной химии: Тез. докл. IX Всерос. студ. науч. конф. посв. 130- летию открытия Периодического закона Д. И. Менделеева. Екатеринбург: Изд-во УрГУ. 1999. -С. 222-223.
 102. Sumer M., Unal H., Mimaroglu A. Evaluation of tribological behaviour of PEEK and glass fibre reinforced PEEK composite under dry sliding and water lubricated conditions. Wear. 2008. 265, No 7-8. P. 1061-1065.
 103. Zhang G., Li W.-Y., Cherigui M., Zhang C., Liao H., Bordes J.-M., Coddet C. Structures and tribological performances of PEEK (poly-ether-ether-ketone)-based coatings designed for tribological application. Prog. Org. Coat. 2007. 60, No 1, P. 39-44.
 104. Tian Nong, Li Tongsheng, Liu Xujun, Liu Weimin Effect of radiation on the friction-wear properties of polyetherketone with a cardo group. //J. Appl. Polym. Sci. 2001. 82, No 4, P. 962-967.
 105. Jshvant bhai Patel Kamlesh, Rajnikant M. Patel Synthesis, characterization and antimicrobial activity of polyether-ketones. The Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, New Orleans, La, March 17-

- 22, 2002: PITTCO'2002 "Global Technical Conference and Exposition": Book Abstr. 2002, P. 562.
106. Al-Muaiikel Nayef S., Aly Kamal I., Hussein Mahmoud A. Synthesis, characterization and antimicrobial properties of new poly-etherketones and copoly-etherketones containing diarylidenecycloalkanone moieties in the main chain. //J. Appl. Polym. Sci. 2008. 108, No 5, P. 3138-3147.
 107. Polyetheretherketone zum Spritzgießen dünnwandiger Komponenten. //Galvanotechnik. 2006. 97, No 6, P. 1478-1479.
 108. PEEKTM - polymer für hohe Beanspruchungen. // Galvanotechnik. 2004. 95, No 3, P. 779.
 109. PEEK místo nerezové oceli v pohonných mechanismech čerpadel. //Plasty a kauč. 1999. 36, No 12, P. 363.
 110. Ein Verfahren für viele Variationen. //Maschinenmarkt. 2003. 109, No 7, P. 10.
 111. Espresso dank PEEK. //Kunststoffe. 2000. 90, No 9, P. 126.
 112. Neue Beschichtungen auf der Basis von Polyetheretherketone. //Galvanotechnik. 2006. 97, No 9, P. 2201-2202.
 113. PEEK ve zdravotní technice. //Plasty a kauč. 1999. 36, No 12, P. 363.
 114. Surgical device uses Victrex PEEKTM polymer to ensure long-term functional safety. //Polym. News. 2000. 25, No 5, P. 168.
 115. Hamciuc C., Hamciuc E., Bruma M. Heterocyclic polyethers and polyetherketones for electroinsulating materials. //Rom. Repts Phys. 2001. 53, No 9-10, P. 675-680.
 116. Mit PEEK fokussieren. //Kunststoffe. 2000. 90, No 12, P. 10.
 117. Flowmeter components use PEEK polymer. //Plast. Eng. 2004. 60, No 2, P. 18.
 118. Gasa Jeffrey V., Boob S., Weiss R. A., Shaw Montgomery T. Proton-exchange membranes composed of slightly sulfonated poly(ether ketone ketone) and highly sulfonated crosslinked polystyrene particles. //J. Membr. Sci. 2006. 269, No 1-2, P. 177-186.

119. Патент 6914084 США. Membranes containing sulfonated polyetherketone and another polymer, method for the production and use thereof. Celanese Ventures GmbH, Soczka-Guth Thomas, Padberg Christoph, Frank Georg. Заявл. 18.09.1999; Опубли. 05.07.2005.
120. Swier Steven, Ramani V., Fenton J. M. Polymer blends based on sulfonated poly(ether ketone ketone) and poly(ether sulfone) as proton exchange membranes for fuel cells. //J. Membr. Sci. 2005. 256, No 1-2, P. 122-133.
121. Vetter S., Ruffmann B., Buder I., Nunes S. P. Proton conductive membranes of sulfonated poly(ether ketone ketone). //J. Membr. Sci.. 2005. 260, No 1-2, P. 181-186.
122. Mecheri B., D'Epifanio A., Di Vona M. L. Sulfonated polyether ether ketone-based composite membranes doped with a tungsten-based inorganic proton conductor for fuel cell applications. //J. Electrochem. Soc. 2006. 153, No 3, P. A463-A467.
123. Jones Deborah J., Roziere Jacques. Recent advanced in the functionalization of polybenzimidazole and polyetherketone for fuel cell applications. //J. Membr. Sci. 2001. 185, No 1, P. 41-58.
124. Park Hye Seok, Seo Dong Wan, Choi Seung Woo. Preparation and characterization of branched and linear sulfonated poly-etherketonesulfone proton exchange membranes for fuel cell applications. //J. Polym. Sci. A. 2008. 46, No 5, P. 1792-1799.
125. Wang Zhe, Gao Hong-Cheng, Zhao Cheng-Ji. //Chem. J. Chin. Univ. 2011. 32, No 8, P. 1884-1888.
126. Zhang X., Hu Z., Luo L. Graft-crosslinked copolymers based on poly-arylene-ether-ketone-sulfonated poly-arylene-ethersulfone for PEMFC applications. //Macromol. Rapid Commun. 2011. 32, No 14, P. 1108-1113.
127. Болотина Л.М, Чеботарев В.П. Развитие исследований в области химии и технологии ароматических полисульфонов// Пласт. массы.-2005.- №11.- С. 4-8.
128. Андреева Т.И., Колеров А.С, Милицкова Е.А., Артемов С.В. Свойства,

- переработка и применение ряда сложных ароматических полиэфиров. Производства и переработка пластмасс и синтетических смол// М.: НИИ-ТЕХИМ, 1991. - 65 с.
129. Лапшин В.В. Полисульфон – новый конструкционный термопластичный материал. Пласт. массы. 1967. №1. - С. 74-78.
130. Быков Г.П., Шленский О.Ф., Аристов В.М., Зеленев Ю. В.Минакова Н.В. Структура и свойства ароматических полисульфонов. //Материаловедение. - 1999.- №6.- С. 15-20.
131. Валецкий П.М., Виноградова С.В., Васнев В.А. Полиарилаты. Получение и свойства. // Успехи химии. –1994. – Т.63, № 10. – С. 885-904.
132. Коршак В.В. Полиарилаты. – М.: Наука. 1964.
133. Аскадский А.А. Физико-химия полиарилатов. М.: Химия. 1968.
134. Korshak V.V. Polyesters. Pergamon Press, Oxford; London; Edinburgh; New York; Paris; Frankfurt, 1965.
135. I.B.Rose In High Performance Polymers: Their Origin and Development (R.B. Seymour and G.S. Kirschenbaum, Eds.), Elsevier, New York, 1986.
136. Тугов И.И., Кострыкина Г.И. Химия и физика полимеров М.: Химия. 1989.
137. Милицкова Е.А., Артемов С.В., Андреева Т.И. Свойства, переработка и применение ряда сложных ароматических полиэфиров. Производства и переработка пластмасс и синтетических смол// М.: НИИТЕХИМ, 1991. - 65 с.
138. Пат. 3069386 (США), РЖХ 1964, 18 С 209 П.
139. Заявка 5773022 (Япония), РЖХ 1984, 6 С 417 П.
140. Hay A. S., Relles N. M., Carnahan I. C., Donahue P. E., Loucks Ct. R., Johnson D. S. The synthesis of aromatic polyformals. // New Monomers and Polym Proc Symp. Kansas City Miss. 1982. -New York. London. 1984. -P.67- 101.
141. Perces V., Auman B. C. Phose- transfer catalysis. Functijnal polymers and sequentracjpolymers by phase transfer catalysis. 5. Synthesis and characteriza-

- tion of polyformals of aromatic polyethersulfonates. // Polym. Bull, 1983. -V.10. – No 9-10. - P. 385-390.
142. Hay A. S., Williams F. I., Relles H. M., Boulette B. M. Oligomers and polymers of Polyformals. // Macromol. Sci. A. 1984. -Vol.21. – No 8-9. - P.1065-1079.
 143. Nava H., Perces V., Shaffer T. D. Telechelics and makromonomers of a new class of liquid crystalline polymers: polyethers of mesogenic bisphenols. //Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1984. -Vol.25. – No 2. - P.45-46.
 144. Shea T. I., Loucks C. R. Aromatic polyformals based on bis (4- hydroxyphenyl) cyclododecane. //Abstr. Pap. 19th ACS Nat. Meet/ (Amer. Chem. Soc.), New Orleans, La, Aug. 30- Sept. 4. 1987. Washington (D. C). 1987. - P. 1032.
 145. Nandin C. H., Kim Whan- gi, Hay A. // J. Macromol. Sci. 1993 -Vol.30 (A). - No 6-7. - P. 385-387.
 146. Hall H. K. Jr., Kuo Thau ming, Lenz R. W., Leslie T. M. New polyesters and polyformals containing multiple p- aryleneazo groups: liquid- crystal polyazobenzyl sebacates. // J.Macromol. 1987. -Vol.20. – No 8. – P .2041-2044.
 147. Мацуо Сигэру. Новый полиформаль и способ его получения. Заявка 60-108427 (Япония). - РЖХ 1986, С 482 П.
 148. Тогава Фусафуми. Простые полиэфиры, способ их получения и оптические материалы на их основе. Заявка 3-237130.Япония. Опубл. В РЖ Хим. 1993.18 С. 209 П.
 149. Заявка 2-91121 (Япония), РЖХ 1991, 5С489 П.
 150. Заявка 63181828 (Япония), РЖХ 1989, 17С 393 П.
 151. Князев О. П., Шустов Г.Б., Темираев К.Б., Мыльников Ю.В. Хлорсодержащие ароматические сополиэфирформали на основе олигоформалей, полученных *in situ*: 6 Междун. конф. по химии и физикохимии олигомеров. - Казань.1997. Т.1. Тез. пленар. и стенд. докл. Черноголовка: Изд-во ИХФЧ.1997. -С. 1-96.

152. Хараева Р.А., Казанчева Ф.К. Синтез и некоторые свойства простых полиэфиров на основе различных дигалоидпроизводных. Матер. Всеросс. Науч. Конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. Перспектива-2004, -Нальчик, 2004. -Т3. -С.187-188.
153. Imai Y., Watanabe S., Kakimoto M. Ultrasound assisted synthesis of aromatic polyformals from bisphenols and methylene bromide. // Polym .J. 1993. - Vol.25. - No 9. - P. 989-992.
154. Nakamura Shigeo, Koima Takakazu, Tago Kazuaki. Thermal degradation of aromatic polyformals derived from bisphenol A and bisphenol AF: Pap 3 oth Anniv.Conf Iap..Soc. Calorim.Therm. Anal., Osaka. 1994 /Thermochim . acta .1995. 267. - P. 231
155. Voschida H. Thermal begradation of aromatic polyformals derived from bisphenol –A and bisphenol-AF./Thermochim acta 1995. 267. ISS Dec., - P. 231-237
156. Дубровина Л.В., Сакунц А.А., Павлова С.-С.А. Шапошникова В.В., Салазкин С. Н., Сергеев В.А., Благодатских И.В. Закономерности реакции 4,4'-дифторбензофенона с калиевым дифенолятом дифенилолпропана /Изв. А.Н. сер.Хим. 1996. - №10. - С.2526-2530.
157. Hay A.S., Williams F.J., Relles H.M., Donahue P.E., Johnson D.S. Synthesis of polyformal of bihend A. //J.Polym. Sci.: Polym.Lett. Ed.-1983. -Vol. 21. – No 6. - P. 449-457.
158. Hay A.S., Williams F.J., Loucks G.M., Relles H.M., Boulett B.M., Donahue P.E., Johnson D.S. Synthesis of new aromatic polyformals. // Amer.Chem.Soc.Polym. Prepr. 1982. -Vol. 23. – No 2. - P. 117-118.
159. Розенберг Б.А., Заспинок Г.С. Кинетика и механизм циклизации при поликонденсации 4, 4'-дихлордифенилсульфона с динарий дифенолятом дифенилпропана. // Высокомолек. соед. 1997. Т.39(А). - №9. - С. 1441-1448.

160. Темираев К. Б. Синтез и свойства полиэфиров, полиформалей и блоксополимеров на их основе: автореферат дис. д-ра хим.наук. - Нальчик, 2000. - 24с.
161. Ношей А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры // М.: Мир, 1980. - 478с.
162. Wu S.D. // Int. SAMPLE Symp. 1986. Vol. 31. – P. 933.
163. Ogawa T., Marvel C.S. J. Polymer Sci.: Polymer Chem. Ed., 1985, Vol. 23, No 4, - P. 1231.
164. Патент 4332964 A1 (Германия). Hoffman U., Kiapper M., Mullen K. Способ получения ароматических полиэфиркетонов.
165. Патент 639634 (Бельгия). Получение простых ароматических полиэфиров. – РЖХим. 1963, 6С700П.
166. Attwood T.E., Dawson P.C., Freeman I.L. Polyester Ketone Sulfones. /Polymer, 22, 1096, 1981.
167. Barr D.A., Rose I.B. /Polyether Ketones. Chem. Abstr., 82, 125810, 1975.
168. Clendinning R.A., Kelscy D.R., Winslow P. A., Yousscfi M., Cotter R.J., Matzncr M., Kwiatkovski G.T. // Macromolecules. - 1993. - Vol. 26, No 5. - P. 2361-2365.
169. Harris IE., Winslow P.A., Botkin J.H., Maresca L.M., Clendinning R.A.,Cotter R.J., Matzner M., Kwiatkovski G.T. // Macromolecules. - 1993. - Vol. 26, No 5.- P. 2366-2371.
170. Хараев А.М. Ароматические полиэфирсы в качестве термостойких конструкционных и пленочных материалов. Дис. док. хим. наук. – Москва. 1993. - 317 с.
171. Хасбулатова З.С. Ароматические полисульфонэфиркетоны в качестве термостойких конструкционных и пленочных материалов // Дис канд. хим. наук, Москва, 1995. - 161 с.
172. Чайка А.А. Ароматические блок-сополисульфонарилаты в качестве огнестойких и термостойких конструкционных и пленочных материалов. Дис канд. хим. наук. – Нальчик, 2006. - 142 с.

173. Ашибокова О.Р. Синтез сополиэфиров и блоксополиэфиров на основе олигодиолов и дихлорангидридов фталевых кислот. // Проблемы теоретической и экспериментальной химии. Тез. докл. XVI Рос. научн. конф., посвященной 85-летию со дня рождения профессора В.П. Кочергина. Екатеринбург, 2006. -С. 249-250.
174. Хараев А.М. Синтез и свойства самозатухающих блоксополимеров на основе олигоарилена-сульфоноксидов// Тез. докл. V Всесоюзн. конф. «Горение полимеров и создание ограниченно горючих материалов». – Волгоград, 1983. - С.106.
175. Хараев А.М., Микитаев А.К., Шустов Г.Б. Синтез и свойства блоксополисульфонарилатов// Высокомолек. соед. 1984.- Т.6 (А).- №1.-С. 75-78.
176. Микитаев А.К., Хараев А.М. Ненасыщенные ароматические сложные полиэферы на основе производных хлораля в качестве конструкционных и пленочных материалов// Высокомолек. соед. 1998. - Т. 39.- №15.- С. 228-236.
177. Микитаев А.К., Коршак В.В., Шустов Г.Б. Синтез и исследование некоторых свойств галойдсодержащих блок-сополимеров на основе олигомерного сульфона// Тез. докл. респ. конф. «Полимерные материалы и применение в народном хозяйстве». Нальчик , 1976., вып. 3.- С. 49-50.
178. Шелгаев В.Н., Микитаев А. К. Термическая деструкция полиарилатариленсульфоноксидных блок-сополимеров. Высокомолек. соед., 1979 г. Т.21А, №1. - С. 152-160.
179. Батырова Х. М., Емишева И.Х. Влияние способа синтеза на термоокислительную устойчивость полиарилатсульфонов. Сб. Поликонденсационные процессы полимеры. Нальчик, 1983 г. -С. 163-171.
180. Микитаев А. К. Синтез и свойства галойдсодержащих полисульфонарилатных блок – сополимеров. Высокомолек. соед., 1983 г, Т. 24А , № 12. - С. 2557-2563.
181. Хараев А. М., Микитаев А. К., Шустов Г. Б. Синтез и свойства блок-

- сополисульфонарилатов. Высокомолек. соедин., 1984 г., 26А, №1, - С. 75-78.
182. Хараев А. М., Шустов Г. Б. Синтез и свойства блок-сополиарилатсульфонов на основе олигоариленсульфонфенолфталеинов. Высокомолек. соедин., 1984 г. Т. 26Б, I 4, - С. 270-275.
183. Воищев З.С., Свойства нерегулярных полиарилат-ариленсульфоксидных блоксополимеров на основе олигоариленсульфонксидов с различной степенью полимеризации. Высокомолек. соедин., 1982 г., Т. 24 А, В 9, - С. 1974-1980.
184. А. с. 622823 (СССР). Коршак В. В., Виноградова С. В. Полиарилатсульфоны для конструкционных материалов и способы их получения.
185. Шустов Г. Б., Вологиров А. К., и др. Полиарилатсульфоны в качестве теплостойких огнестойких конструкционных материалов. Тез. докл. Всесоюзная конференция: «Эксплуатационные свойства конструкционных полимерных материалов». Нальчик, 1984 г. - С. 53-55.
186. Белоусов В. Н. Экспериментальное определение критического дефекта в полимерах в условиях ударного нагружения. Докл. АН СССР, 1983 г. Т. 370. № 5. - С. 1120.
187. Патент 4665151 (США), 1987. – РЖХ, 6С590П 1988.
188. Хараева Р.А. Ароматические олигоэфирсы и блок-сополимеры на основе 1,1-дихлор-2,2-ди(п-хлорфенил)этилена. Дис... канд. хим. наук. – Нальчик. 2009. - 157 с.
189. Беданокоев А.Ю. Синтез и свойства новых блок-сополиэфиркетонев на основе дихлорангидрида 1,1-дихлор-2,2-ди(п-карбоксифенил)этилена. Дис... канд. хим. наук. – Нальчик. 1999. - 162 с.
190. Истепанов М.И. Ароматические олиго- и полиэфиркетонев на основе 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена и 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилена. Дис... канд. хим. наук. – Нальчик. 2010. - 125 с.
191. Барокова Е.Б. Олигосульфонов и блок-сополимеры на основе 1,1-

- дихлор-2,2-ди(п-оксифенил)этилена и 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-п-оксифенил)этилена. Дис... канд. хим. наук. – Нальчик. 2009. - 135 с.
192. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии - М.: Химия, 1991. - С. 447.
193. Hale W.F., Merriam C.N. - Polyarilethers by Nucleophilic Aromatic Substitution. J. Synthesis and properties. // J. Polym. Sci. 1967. -Part A-1, -V.5. - P. 2375-2393.
194. Johnson R.N., Farnham A.G. - Polyarilethers by Nucleophilic Aromatic Substitution. III. Hydrolytic Side Reactions. //J. Polym. Sci. -1967. - Part A -1, - Vol. 5. - P. 2415-2427.
195. Кукушкин Ю.Н. Диметилсульфоксид – важнейший апротонный растворитель. Статьи Соровского образовательного журнала. <http://pereplet.ru/obrazovanie/storos/399.html>
196. Schulse S.R. Addit. and Condens. Polymer Processes. Washington, 1969. - P.692.
197. Новые поликонденсационные полимеры под ред. Роговина З.А. М.: Мир. 1969. -С.171.
198. Коршак В.В., Сторожук И.П., Бахмутов В.И., Микитаев А.К., Валецкий П.М., Мусаев Ю.И., Федин Э.И. Высокомолекулярные соединения. 19 А. -№ 8. 1977. - С.1800.
199. Мусаев Ю.И. Особенности синтеза и механизмы реакции получения полиарилатов, простых ароматических полиэфиров и полипирролов в неводных средах: Дис. док. хим.наук. Нальчик. 2004. -343 с.
200. Мусаев Ю.И., Микитаев А.К. Закономерности высокотемпературной поликонденсации при синтезе полисульфонов в среде апротонного дипольного растворителя диметилсульфоксида. Деп. ВИНТИ № 1065-В96 от 15.06.98.
201. Микитаев А.К., Коршак В.В. Кинетика и механизм реакции высокотемпературной поликонденсации в растворе при синтезе полиарилатов. /Сб. Поликонденсационные процессы и полимеры. Нальчик, 1973. -180с.

202. Микитаев А.К. Кинетические особенности поведения дифенолов и их феноксидных анионов в неводных средах. Тез. Докл. Международной конференции по химии и физико-химии олигомеров "Олигомеры-VII" Пермь, 2000.
203. Rao V. Lakshmana. Polyether Ketones. //Macromol. Sci. 1995. 35, - No 4. - P. 661.
204. Роговина З.А., Валецкий П.М. Новые поликонденсационные полимеры. - М.: Мир, 1969, - 136 с.
205. Урман Я.Г., Булай А.Х., Исследование синтеза полиариленсульфоноксидов на основе дифенилолпропана и дихлордифенилсульфона методом ЯМР ^1H и ^{13}C . //Высокомолек. соед. 1982. -Т.24(А). - С.1047.
206. Урман Я.Г., Булай А.Х. Ключников В.Н. Кинетика синтеза полиариленсульфооксида на основе дихлордифенилсульфона и дифенилолпропана методом ЯМР ^{13}C . - С.55.
207. Пат.2318804 (РФ), 2008. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Барокова Е.Б., Бегиева М.Б. Ненасыщенные олигоэфирсульфоны для поликонденсации.
208. Пат.2327710 (РФ), 2008. Бегиева М.Б., Бажева Р.Ч., Хараев А.М., Галогенсодержащие олигоэфирсульфоны для поликонденсации и способ их получения.
209. Пат.2318794 (РФ), 2008. Барокова Е.Б., Бегиева М.Б., Бажева Р.Ч., Хараев А.М. Галогенсодержащие олигоэфиркетоны для синтеза сополиэфиркетонов поликонденсацией.
210. Пат. 2327680 (РФ), 2008. Хараева Р.А., Истепанов М.И., Бажева Р.Ч. Ароматические олигоэфиркетоны для поликонденсации.
211. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Жекамухов А.Б. Олигокетоны для поликонденсации. Третья Междунар. школа по химии и физико-химии олигомеров. Тезисы лекций и стендовых докладов. Петрозаводск. 2007, С.55
212. Коршак В.В., Виноградова С.В. Окулевич П.О. и др. Влияние реакционной способности диолов на химическую структуру смешанных полимеров. // Изв.АН СССР, серия хим. №7. 1972. - С.1629-1633.

213. Коршак В.В., Васнев В.А., Виноградова С.В. и др. О строении сополимеров, получаемых неравновесной поликонденсацией в растворе.// ДАН СССР. 1972. т.204. №5. - С.1129-1131.
214. Васнев В.А., Виноградова С.В. Успехи в области акцепторно-каталитической полиэтерификации.// Усп. химии.1970. т. 48. №1. - С.30-50.
215. Percec V., Nava H. Synteshesis of aromatic polyethers dy Scholl reaction 1. Poly(1,1- dinaphetyl ether phenyl ketones) J. Polym. Sci. - 1988. - A 26, No 3. P. 783-805.
216. Патент РФ № 2012107211/04 27.02.2012 / Лукожев Р.В., Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Шустов Г.Б., Дышекова Р.А Блок-сополиэфиры.// Патент 2505559 от 27.01.2014. Бюл. №3.
217. Решение о выдаче патента по заявке № 2012113765 от 10. 04.2014г. Ароматические блок-сополиэфиры. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Лукожев Р.В.
218. Патент РФ № 2012113766/04 06.04.2012 / Лукожев Р.В., Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Дышекова Р.А., Шустов Г.Б. Блок-сополиэфиры // Патент 2497842 от 10.11.2013 Бюл. №31.
219. Пат. 2318804 (РФ), 2008. Ненасыщенные олигоэфирсульфоны для поликонденсации. Бегиева М.Б., Барокова Е.Б., Бажева Р.Ч., Хараев А.М.
220. Патент РФ № 2010150875/03 16.06.2009 / Лукожев Р.В., Хараев А.М., Бажева Р.Ч. Ненасыщенные блок-сополиэфирсульфоны // Патент 24997841 от 10.11. 2013. Бюл. №31.
221. A.K. Mikitaev, A.M. Charaev, G.B. Sustov. Ungesattigte aromatische Polyester auf der Basis von Chloralderivaten als Konstruktions - und Folienwerkstoff. // Acta Polymerica. 39 (1988) No 5. P. 228-236.
222. Коршак В.В. Термостойкие полимеры.// М.: Наука, 1969. – 411 с.
223. Аскадский А.А. Структура и свойства полимерных материалов// Рига, 1979. - С. 20.

224. Беданокоев А.Ю. Синтез и свойства новых блок-сополиэфиркетонев на основе дихлорангидрида 1,1-дихлор-2,2-ди(п-карбоксифенил)этилена// Дис.. канд. хим. наук. Нальчик.: КБГУ, 1999.- 147 с.
225. Павлова С-С. А., Термический анализ органических и высокомолекулярных соединений// М.: Химия, 1983.- 120 с.
226. Микитаев А.К., Шустов Г.Б., Хараев А.М. Синтез и некоторые свойства блок-сополисульфонарилатов // Высокомол. соедин.,1984, 1А, Т.26.- С.75-78.
227. Павлова С-С.А., Благодатских И.В., Дубровина Л.В. Изучение свойств растворов ароматического полиэфиркетона и определение его молекулярно-массовых характеристик. // Высокомолек. соедин. Т. А33, 1991. – С. 580-586.
228. Кауш Г. Разрушение полимеров. М., Мир, 1981. - 440с.
229. Бартенев Г.М. Прочность и механизм разрушения полимеров. М., Химия, 1984. - 240с.
230. Степанов В.А. Прочность и релаксационные явления в твердых телах. Л., Наука, 1984. - 246с.
231. Патент РФ № 2012113762/04 06.04.2012 / Лукожев Р.В., Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Казанчева Ф.К. Огнестойкие блок-сополиэфиркетонь // Патент 2497839 от 10.11.13. Бюл. № 31.
232. Пат. 2445304 (РФ), 2012. Бажева Р.Ч., Хараев А.М., Хараева Р.А., Казанчева Ф.К., Хасбулатова З.С. Галогенсодержащие простые ароматические олигоэфирь.
233. Патент РФ № 2012113761/04 06.04.2012 / Лукожев Р.В., Хараев А.М., Бажева Р.Ч. Способ получения полиэфиркетонев // Патент 2505557 от 27.01.2014. Бюл. №3.
234. Патент РФ № 2012110570/04, 20.03.2012 / Лукожев Р.В., Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Хочуев И.Ю., Беспанеева З.Л. Способ получения полиэфиркетонев // Патент 2494118 от 27.09.13. Бюл. № 27.