

На правах рукописи

БАЙКАЗИЕВ АРТУР ЭЛЬДАРОВИЧ

**СИНТЕЗ ПРОСТЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ
С КЕТОКСИМАТНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ
И КОМПОЗИТЫ НА ИХ ОСНОВЕ**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нальчик – 2021

Работа выполнена в Центре прогрессивных материалов и аддитивных технологий федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова» (г. Нальчик)

Научный руководитель:

Мусаев Юрий Исрафилович
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Кумыков Руслан Машевич
доктор химических наук, профессор,
профессор кафедры технологии продуктов общественного питания и химии ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет им. В.М. Кокова», г. Нальчик

Борисов Илья Леонидович
кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник Лаборатория № 18 «Полимерных мембран» ФГБУН «Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева» Российской академии наук, г. Москва

Ведущая организация:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского», г. Нижний Новгород

Защита диссертации состоится «19» мая 2021 г. в 15.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.076.09 при ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» по адресу: 360004, КБР, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, главный корпус, ауд. 203.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова (<http://www.diser.kbsu.ru>).

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, КБГУ, ученому секретарю диссертационного совета Д 212.076.09 (e-mail: i_dolbin@mail.ru)

Автореферат разослан «___» апреля 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета, к.х.н.

Долбин Игорь Викторович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Одним из наиболее важных направлений науки о высокомолекулярных соединениях является исследование влияния химического строения исходных мономеров на протекание реакций поликонденсации и формирование свойств полимерных продуктов. Не менее актуально получение высокомолекулярных соединений новой структуры с сочетанием уникальных эксплуатационных характеристик, в частности, высокой термической, тепло- и хемостойкостью в комплексе с высокими физико-механическими свойствами. В последние годы наибольший интерес представляют высокотермостойкие полимеры ($T_{н.д.} > 350$ °С), применяемые в авиастроении, ракетно-космической отрасли и автомобилестроении.

Простые ароматические полиэферы и сополимеры на их основе, имеющие различные мостиковые группировки между фенильными ядрами, которые либо уже содержались в структуре исходных мономеров, либо получаются в ходе реакции образования полимерной цепи, являются перспективными представителями высокотермостойких полимеров.

Химия и технология высокомолекулярных соединений позволяет за счет направленного синтеза блок-сополимеров получать материалы с новым комплексом полезных свойств. В связи с этим в настоящее время ведутся работы в области синтеза простых ароматических блок-сополиэфиров, обладающих новым сочетанием химических структурных фрагментов. Такой направленный дизайн основной цепи макромолекулы может придать полимерам требуемый, заранее прогнозируемый комплекс полезных свойств. Меняя количество, длину, последовательность чередования и химическую природу блоков, можно получать полимерные материалы с заранее заданной структурой и свойствами, существенно отличающимися от свойств полимеров со структурой каждого блока. Возможность разного сочетания различных блоков в макромолекулах позволяет синтезировать множество разнообразных блок-сополимеров, в которых в широких пределах целенаправленно меняются эксплуатационные характеристики.

В последние несколько лет проводятся многочисленные исследования в области разработки полимерных композитов на основе органомодифицированных слоистосиликатных нанонаполнителей и полимеров, выпускаемых в промышленных масштабах. Данный класс нанокompозитных материалов обладает синергизмом полезных свойств каждого из исходных составляющих компонентов. С учетом вышеизложенного и современных тенденций развития данного направления очевидна **актуальность** таких исследований.

Степень разработанности. Представленная работа является логическим

продолжением и дополнением к ранее проведённому литературному поиску, синтезам и физико-химическим исследованиям простых ароматических полиэфиров и композитных материалов на их основе, проводимых в Центре прогрессивных материалов и аддитивных технологий КБГУ под руководством профессора Мусаева Ю.И.

Объектом исследований являются процессы синтеза простых ароматических блок-сополиэфиров различного химического строения, содержащих в своей структуре разнообразные сочетания мостиковых групп между ароматическими ядрами, включая кетоксиматные фрагменты $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{O}-$, и модификация ими промышленных органических полимеров подобной структуры, а также разработка на их основе слоистосиликатных нанокомпозитов.

Предмет исследований – синтез новых полимер-образующих соединений различной структуры с электрофильными и нуклеофильными функциональными группами на основе 4,4'-дихлордифенилсульфона, 4,4'-дифтордифенилсульфона, 4,4'-дихлордифенилкетона, 4,4'-дифтордифенилкетона, 4,4'-дигидроксидифенилсульфона, дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилового эфира, а также ароматических простых блок-сополиэфиров на основе синтезированных мономеров, содержащих кетоксиматные фрагменты $(\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{O}-)$; разработка методики получения наноразмерного, унимодального бентонита-Э с содержанием монтмориллонита (ММТ) 75-80 % путем электрохимической обработки нативной глины месторождения Герпегеж (Россия, КБР) (ММТ 50 %) и его органомодифицированной формы, исключаяющей стадию перевода ММТ в натриевый; получение и исследование различных составов новых полимерных композиционных материалов на базе промышленных полимерных матриц неорганической и органической природы.

Цель работы:

- нахождение оптимальных условий синтеза новых бифункциональных мономеров блочного строения на основе 4,4'-дихлордифенилсульфона, 4,4'-дифтордифенилсульфона, 4,4'-дихлордифенилкетона, 4,4'-дифтордифенилкетона, 4,4'-дигидроксидифенилсульфона, 4,4'-дигидроксидифенила, дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилового эфира, а также блок-сополиэфиров ($n=5$) на их основе, изучение их свойств;
- получение унимодального бентонита-Э и синтез на его основе органомодифицированного бентонита-Э по разработанной нами методике;
- исследование возможности применения полученной органоглины и синтезированных полимеров в качестве универсальных модификаторов для промышленных полимеров.

– получение слоистосиликатных нанокompозитных полимерных материалов, изучение их термических и физико-химических свойств.

Задачи:

- синтезировать мономеры различной структуры и блок-сополимеры на их основе, сочетающие в своем составе простую эфирную связь, кето-, сульфоновую и кетоксиматную группировки;
- исходя из S_N2Ar механизма высокотемпературной неравновесной поликонденсации, выявить условия и разработать оптимальную методику синтеза ароматических мономерных блоков различного химического строения и блок-сополимерных структур гетероариленов;
- изучить физико-химические и термические свойства синтезированных мономерных и блок-сополимерных соединений;
- из нативной глины месторождения Герпегеж (Россия, КБР) выделить образцы монтмориллонит-содержащих фракций традиционным методом «отмучивания» и электрохимическим способом (унимодальный бентонит-Э);
- исследовать состав полученных образцов с помощью современных физико-химических методов анализа (ИК-спектроскопия, рентгенография), получить необходимые результаты химического и лазерного дифракционного анализов, включающего наноразмерную область, на приборах: «Сканирующий электронный микроскоп Tescan VEGA3LMH с EDX микрозондом для химического анализа» и Fritsch Analysette-22 Nanotech;
- получить полимерные органо-неорганические нанокompозиты с использованием органофицированного бентонита-Э и исследовать их физико-химические свойства;
- изучить и сравнить ряд технологических и эксплуатационных свойств образцов промышленного полиэфирсульфона (марки Radel R), модифицированного нами органо-неорганическим нанокompозитом и синтезированным универсальным модификатором блок-сополиэфирсульфонкетоксиматом.

Научная новизна. Впервые синтезирован ряд новых ароматических блочных мономерных и полимерных структур на основе 4,4'-дианионов дифенолов/дикетоксимов и 4,4'-дихлор(дифтор)дифенилсульфона/(кетона). Получены блок-сополимеры с качественно и количественно новым сочетанием структурных фрагментов в своем составе: фенильные радикалы, простые эфирные связи, кето-, сульфоновые и кетоксиматные группы. С использованием медного или свинцового анодов разработан электрохимический способ выделения бентонита-Э (75-80 % монтмориллонита) из нативной глины.

Проведена модификация промышленного полиэфирсульфона марки Radel R

органо-неорганическим нанокompозитом, а также синтезированным универсальным блок-сополиэфирсульфонкетонксоксиматом, что привело к улучшению ряда эксплуатационных свойств Radel R. Исследованы физико-химические и физико-механические характеристики полученных образцов.

Теоретическая и практическая значимость работы. Впервые на основе синтезированных блочных ($n=5$) нуклеофильных дифенолов, ароматических дикетоксимов и электрофильных дихлор(дифтор)производных с учётом разработанной теоретической базы реакциями поликонденсации в апротонном диполярном растворителе (ДМСО) синтезированы блок-сополифениленэфироксиматы. Получен ряд новых блочных ($n=5$) ароматических дикетоксимов и ароматических дигалогенсодержащих бифункциональных мономеров различной структуры с ($n=5$), содержащих сульфоновые, кето-, кетоксиматные мостиковые группы и простые эфирные связи. Ароматические блоки такого строения в перспективе могут быть использованы для получения простых, сложных полиэфиров и эпоксидных смол. Определены оптимальные условия (поли)конденсации (температурные режимы, концентрация реагентов и последовательность их загрузки), что позволило получить целевые блок-сополимеры с высоким выходом и с широким комплексом полезных свойств.

В практическом плане разработка методики синтеза новых блочных мономерных структур, сочетающих различные полимеробразующие функциональные группы, открывает широкие возможности для получения блок-сополимеров с уникальными свойствами и расширяет возможности их применения в различных отраслях. Методика получения наноразмерного, практически унимодального бентонита-Э из нативной глины на стандартном оборудовании (при незначительной его модернизации) может найти применение в промышленности для производства высокоэффективных наноразмерных наполнителей промышленных полимеров. Использование разработанных наноразмерных и полимерных добавок даже в количествах (0,5-5 %) дает возможность получить слоистосиликатные композиты с улучшенными техническими и эксплуатационными свойствами.

Часть исследований выполнена в рамках проектов фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере, НИОКР: "Разработка новых полимерных материалов для современной промышленности высоких технологий", программа «УМНИК на СТАРТ» госконтракт №11358p/20523 от 14.01.2013г; НИОКР: "Разработка гибридного полимер-неорганического нанокompозита на основе ароматического простого полиэфира и органомодифицированного бентонита-Э", программа «УМНИК» договор №11198ГУ/2016 от 10.03.2017).

Методология и методы исследования. Препаративный синтез новых ароматических мономерных блоков и блок-сополимерных структур на их основе осуществлялся при повышенных температурах реакциями нуклеофильной неравновесной (поли)конденсации с учетом особенностей механизма $SN2Ar$. Структуру и свойства полученных мономерных и полимерных соединений определяли методами: элементного анализа, ИК-, ПМР-спектроскопии, ТГ, ДТГ, ДТА и ДСК. Для характеристики дисперсного состава полученного унимодального бентонита-Э с высоким содержанием монтмориллонита и низким содержанием карбонатов металлов использовался рентгенографический метод анализа на приборе «Сканирующий электронный микроскоп Tescan VEGA3LMH с EDX микрозондом для химического анализа».

Положения, выносимые на защиту:

- найденные оптимальные условия проведения (поли)конденсационных процессов позволяют в постадийно-поэтапных режимах синтезировать новые блочные (мономер)полимерные простые эфиры, содержащие в своей структуре, кетоксиматные, сульфоновые и кето-группы;
- полученные блочные (мономер)полимерные эфиркетонсульфонксиматы являются перспективными материалами, которые могут применяться самостоятельно, а синтезированный универсальный блок-сополиэфирсульфонкетонксимат ($n=5$) является перспективным модификатором одновременно для промышленных полиэфирсульфонов и полиэфиркетонов;
- разработанный электрохимический способ приводит к выделению из нативной глины бентонита-Э с унимодальным распределением частиц в области 0,02-0,55 мкм, содержащего 75-80 % монтмориллонитовой фракции с малым количеством карбонатов Ca^{2+} , Mg^{2+} и др. Me.

Апробация работы.

Основные результаты диссертации обсуждались на: Международных научных конференциях студентов, аспирантов, молодых ученых «Перспектива» (г. Нальчик, 2011 г, 2012 г, 2013 г, 2014 г, 2015 г, 2016 г, 2018 г.); VIII Всероссийской научно-практической конференции «Наука и устойчивое развитие» (г. Нальчик, 2013 г.); IX, X, XIV, XV, XVI Международных научно-практических конференциях «Новые полимерные композиционные материалы» (п. Эльбрус 2013г., 2014 г., 2018 г., 2019 г., 2020 г.); VI Всероссийской конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективные инновационные проекты молодых ученых» (г. Нальчик, 2016г.); «Школе молодого инноватора» (Диплом третьей степени в конкурсе стартап-проектов СКФО) (г. Ставрополь, 2017 г.).

Личный вклад автора. Все исследования, проведенные в данной работе, выполнялись автором лично, либо при его непосредственном участии. Автору принадлежит решающая роль в постановке целей и задач, разработке конкретных экспериментальных методик. Обработка и обсуждение полученных результатов, подготовка публикаций проводились совместно с научным руководителем и соавторами статей.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 15 печатных работ, из них 5 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК Мин-обрунауки России; в наукометрических базах данных Web of Science и Scopus зарегистрировано 4 публикации.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 125 страницах, содержит 34 рисунка, 13 таблиц, список литературы, включающий 201 библиографическую ссылку.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации и соответственно направленность тематики исследований, определены цели и задачи, раскрыты научная новизна и практическая значимость проведенных исследований.

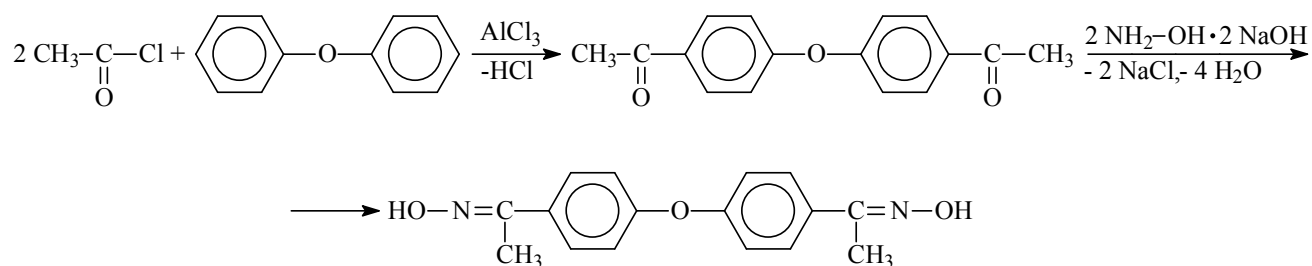
Глава 1 состоит из обзора литературных данных, соответствующих тематике исследования. Рассмотрены реакции образования простых ароматических полиэфиров, влияние строения исходных мономеров на свойства образующихся полимеров. Также рассмотрены вопросы, связанные с получением органо-силикатных нанокмполитов, строением монтмориллонита, его органомодификацией.

Глава 2 включает основные объекты исследования и их характеристики. Представлены методики синтеза. Приведены и охарактеризованы методы исследования, использованные в работе для изучения структуры и физико-химических свойств разработанных материалов.

ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 Синтез дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилового эфира.

На первом этапе по известным методикам был получен исходный 4,4'-диацетилдифениловый эфир (4,4'-диацетилдифенилоксид), из которого был синтезирован мономер дикетоксим 4,4'-диацетилдифенилоксида. Первая стадия заключалась в ацилировании дифенилового эфира ацетилхлоридом по реакции Фриделя-Крафтса методом электрофильного замещения получали 4,4'-диацетилдифенилоксид (4,4'-ДАцДФО) в среде 1,2-дихлорэтана при температуре 0-5 °С, на второй стадии из 4,4'-ДАцДФО взаимодействием с солянокислым гидроксиламином образуется дикетоксим, выход количественный.



Для подтверждения структуры синтезированного мономера были проведены ИК спектроскопические исследования и элементный анализ (таблица 1, рисунок 1).

Как видно из ИК-спектра (рисунок 1), в области 1586, 1489 и 1264 см^{-1} присутствуют скелетные колебания ароматических углерод-углеродных связей; характерные полосы поглощения в области 1264 см^{-1} свидетельствуют о наличии простой эфирной связи (Ph-O-Ph). В спектрах синтезированного мономера кетоксиматная группировка ($>\text{C}=\text{N}-\text{O}-$) проявляется в области 1423 см^{-1} , вместе с этим широкая полоса поглощения в области 3000-3300 см^{-1} указывает на наличие гидроксильной группы.

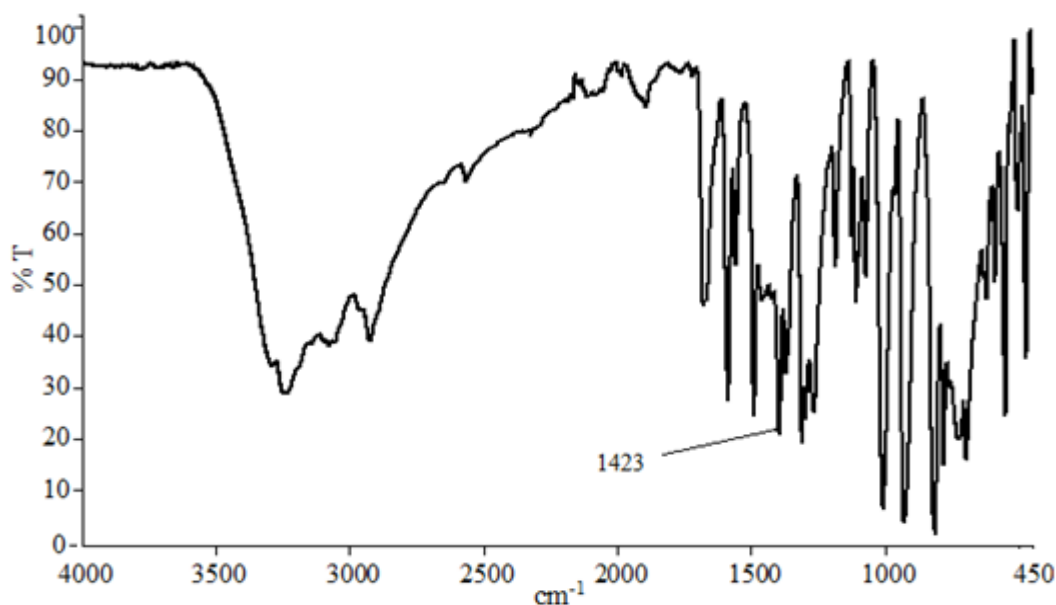


Рисунок 1 – ИК-спектр дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилоксида

Анализ синтезированного дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилоксида методом парамагнитного резонанса подтверждает его структуру, о чем свидетельствуют наблюдающиеся химические сдвиги характерные метильным группам 2,25 м.д., фрагментам $-\text{N}=\text{C}-\text{CH}_3$; протонам ароматического кольца 7,05, 7,7 и 7,95, и $-\text{OH}$ -группам 11,05 м.д.

Таблица 1 – Результаты элементного анализа синтезированных мономеров

Брутто-формула соединения	Элементный анализ*		
	С, %	Н, %	Н, %
4,4'-диацетилдифенилоксид (C ₁₆ H ₁₄ O ₃)	<u>75,14</u>	<u>5,26</u>	–
	75,59	5,51	
Дикетоксим 4,4'-диацетилдифенилоксида (C ₁₆ H ₁₆ O ₃ N ₂)	<u>67,98</u>	<u>5,42</u>	<u>9,69</u>
	67,61	5,63	9,86

*В числителе – найдено, в знаменателе – вычислено

Таким образом, совокупность методов ПМР-, ИК-спектроскопии и элементного анализа позволили доказать структуру синтезированного дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилоксида.

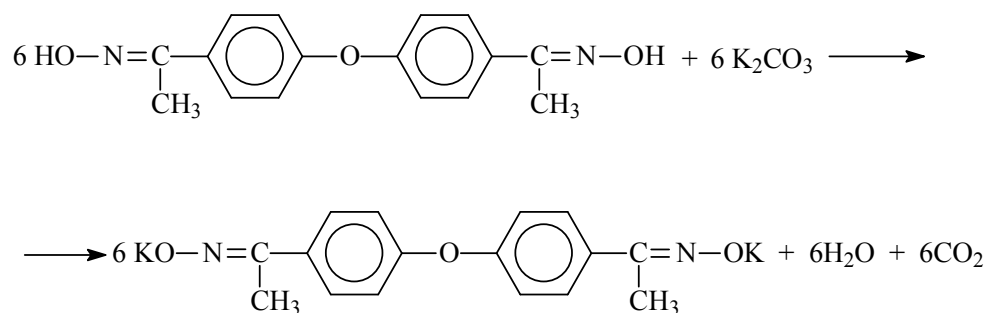
3.2 Синтез блоков (n=5) нуклеофильной и электрофильной природы

С целью получения блок-сополимеров регулярной структуры с сульфоновыми, кето-, кетоксиматными группами в основной полимерной цепи, первоочередной задачей являлся синтез мономеров с реакционноспособными концевыми группами, как электрофильной, так и нуклеофильной природы.

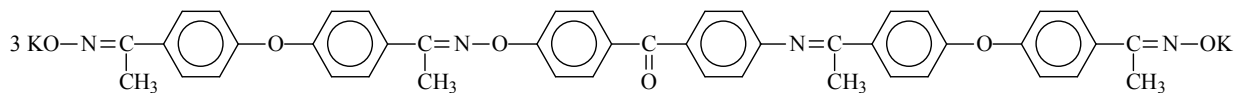
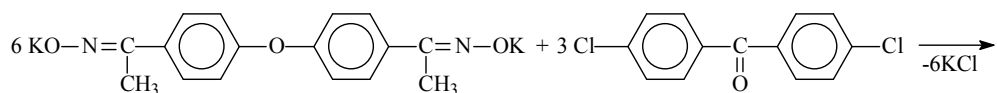
В связи с этим, на следующем этапе были синтезированы блоки нуклеофильной и электрофильной природы (n=5), содержащие простые эфирные связи, кето-, сульфоновые, кетоксиматные, фенолятные группировки, а на концах молекулярной цепи КО- или F-функциональные группы.

Синтез проводили по механизму нуклеофильного замещения в апротонном диполярном растворителе ДМСО, поскольку этот растворитель хорошо растворим в воде, и за счет этого способствует высаждению и хорошей очистке синтезированного целевого соединения. Для постадийного получения блока (n=5) нуклеофильной природы мольное соотношение дикетоксим (дифенол): дигалогенпроизводное должно составлять 6:5. В качестве примера здесь представлена схема получения дикетоксиматного блока (n=5) из 4,4'-ДАцДФО и рассчитанных мольных соотношений 4,4'-дихлордифенилкетона (4,4'-ДХДФК) и 4,4'-дифтордифенилкетона (4,4'-ДФДФК).

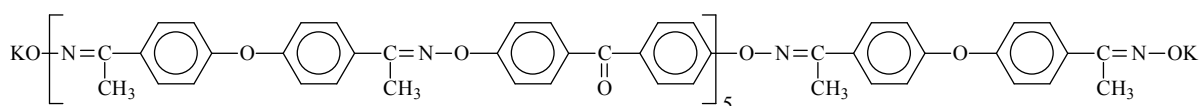
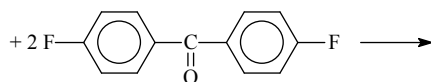
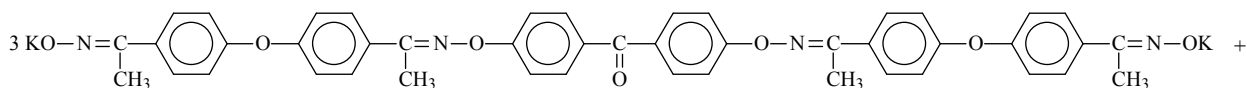
1я стадия предравновесная – синтез дикетоксимного дианиона



2 я стадия – синтез димера с дикетоксиматными группами на основе калиевого диоксимата 4,4'-ДАцДФО и 4,4'-ДХДФК (мольное соотношение 2:1)



3^я стадия – синтез дикетоксиматного блока (n=5) с кето-группами из дикетоксимного димера и 4,4'-ДФДФК (мольное соотношение 3:2)



Таким образом, соблюдалась последовательность мольного соотношения дикетоксима 4,4'-ДАцДФЭ: 4,4'-ДХДФК: 4,4'-ДФДФК (6:3:2 моль).

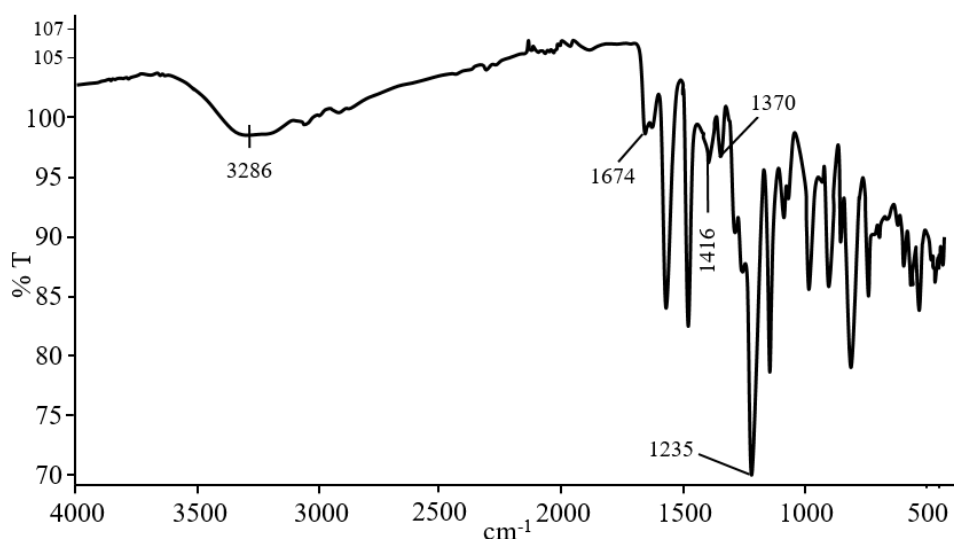


Рисунок 2 – ИК-спектр дикетоксиматного блока (n=5)

Полученный дикетоксиматный блок с n=5 на основе дикетоксима 4,4'-ДАцДФЭ, 4,4'-дихлордифенилкетона и 4,4'-дифтордифенилкетона из реакционной среды не выделяли, а использовали для получения блок-сополимера.

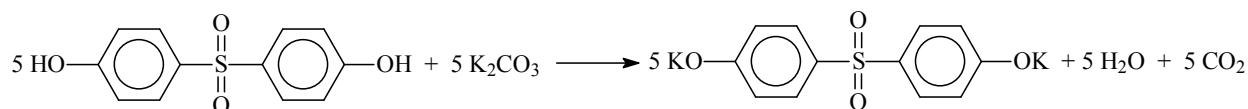
В ходе синтеза вышеуказанного соединения загрузку исходных реагентов осуществляли при соблюдении определенной последовательности. Первым за-

грузжали дикетоксим 4,4'-ДАцДФЭ, который переводили в реакционноспособный калиевый диоксимат и добавляли к нему 4,4'-дихлордифенилкетон. Синтез блока n=5 осуществлялся путем добавления к полученному димеру более реакционно-способного по сравнению с 4,4'-дихлордифенилкетон 4,4'-дифтордифенилкетона.

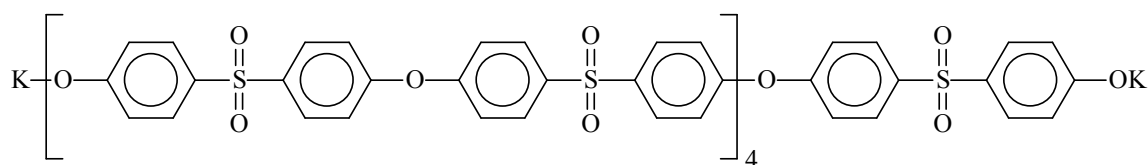
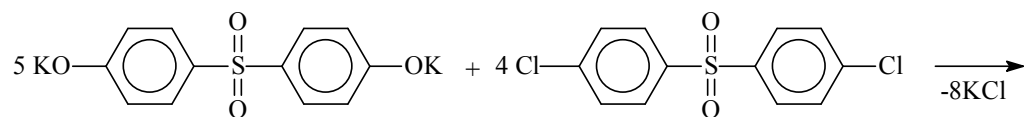
Выбор порядка загрузки мономеров обусловлен недостаточной реакционной способностью 4,4'-ДХДФК на полимерной стадии процесса.

Для постадийного получения блока (n=5) электрофильной природы мольное соотношение дикетоксим (дифенол): дигалогенпроизводное должно составлять 5:6. В качестве примера здесь представлена схема получения 4,4'-дифторфункционального блока из 4,4'-дигидроксидифенилсульфона (4,4'-ДГДФС), 4,4'-дихлордифенилсульфона (4,4'-ДХДФС) и 4,4'-дифтордифенилсульфона (4,4'-ДФДФС).

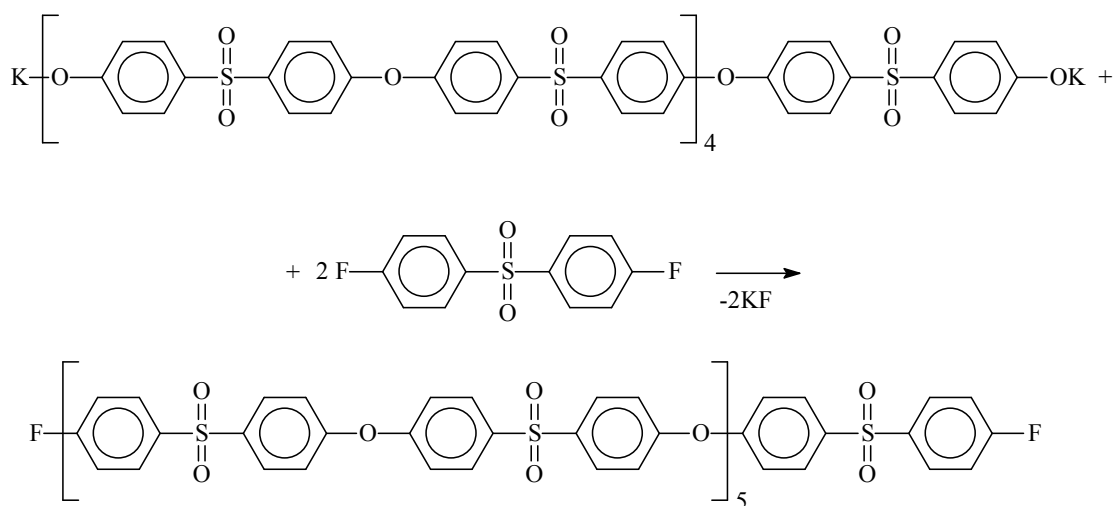
1^я стадия предравновесная – синтез дифенолятного дианиона



2^я стадия – синтез дифенолятного блока (n=4) на основе калиевого дифенолятного дианиона и 4,4'-ДХДФС (мольное соотношение 5:4)



3^я стадия – синтез дифторфенолятного блока (n=5) с -SO₂-группами из блока n=4 и 4,4'-ДФДФС



Структура синтезированного блока ($n=5$) с концевыми $-\text{F}$ группами была подтверждена с помощью ИК-спектроскопии (рисунок 3): в области 1584 и 1486 cm^{-1} проявляются полосы поглощения, характерные для скелетных колебаний ароматических углерод-углеродных связей и полосы поглощения, вызванные симметричными и асимметричными колебаниями группы SO_2 в области 1321 cm^{-1} , 1297 cm^{-1} и 1148 cm^{-1} . Характеристические полосы связи ($\text{Ph}-\text{F}$) проявляются в области 1104 cm^{-1} .

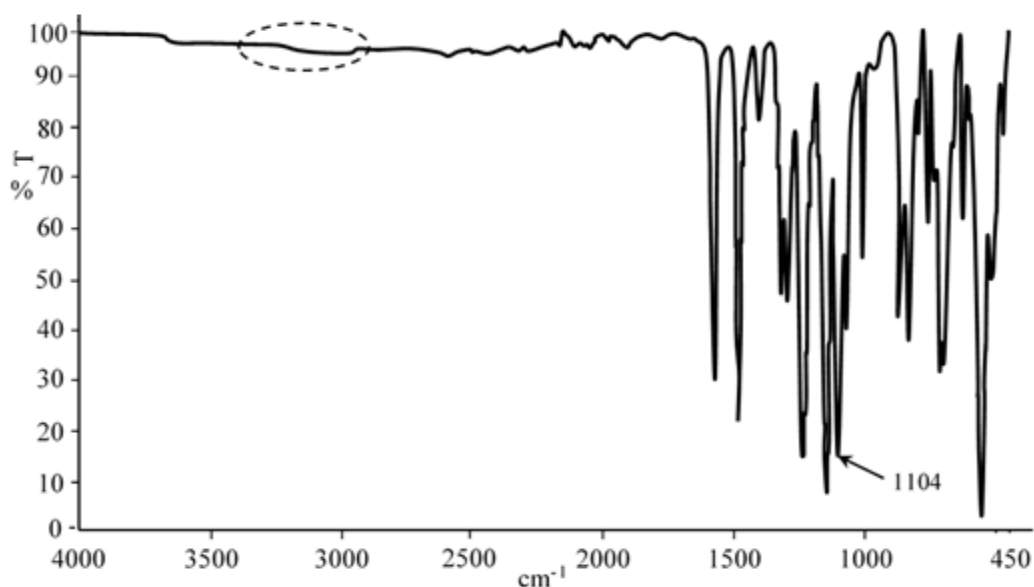


Рисунок 3 – ИК-спектр дифторсодержащего блока ($n = 5$) на основе 4,4'-ДГДФС, 4,4'-ДХДФС и 4,4'-ДФДФС

Полученные блоки ($n=5$) хорошо растворяются в ряде таких растворителей, как хлороформ, 1,2-дихлорэтан, АДПР (ДМАА, ДМФА, ДМСО, N-МП).

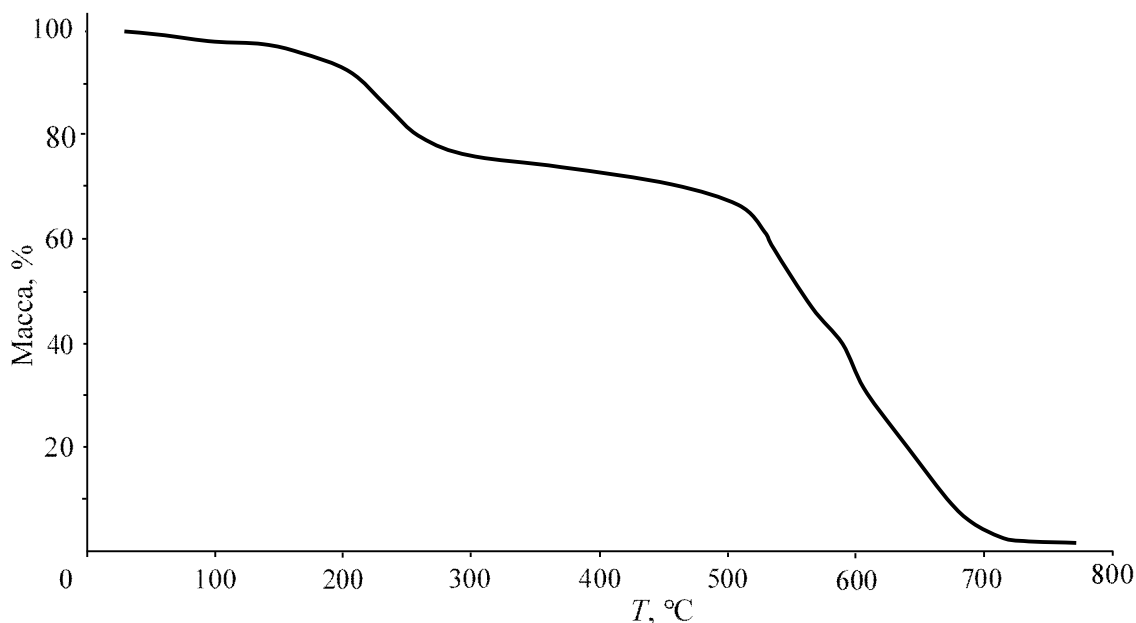


Рисунок 4 –Термогравиметрическая кривая дикетоксимного блока (n=5)

Синтезированные блоки изучены методом термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии. Как видно на рисунке 4, полученные соединения характеризуются высокой термостойкостью, 10 % потеря массы происходит при температурах выше 200 °С, 30 и 50 % массы теряются только при температурах 450 и 540 °С соответственно.

Следует отметить, что в тех случаях, когда получение мономерных блоков и блок-сополимеров проводилось как непрерывный процесс, т.е. когда к калиевому блочному диоксимату (дифеноляту) сразу добавляли дифторпроизводный блок, в выделении бисфенола (дикетоксима) не было необходимости.

Таким образом, унифицированное применение реагентов и оптимизация концепции определенной последовательности в синтезе исходных полимеробразующих мономеров при малом наборе исходных веществ позволили нам путем различных комбинаций получить целый ряд новых блочных мономерных структур.

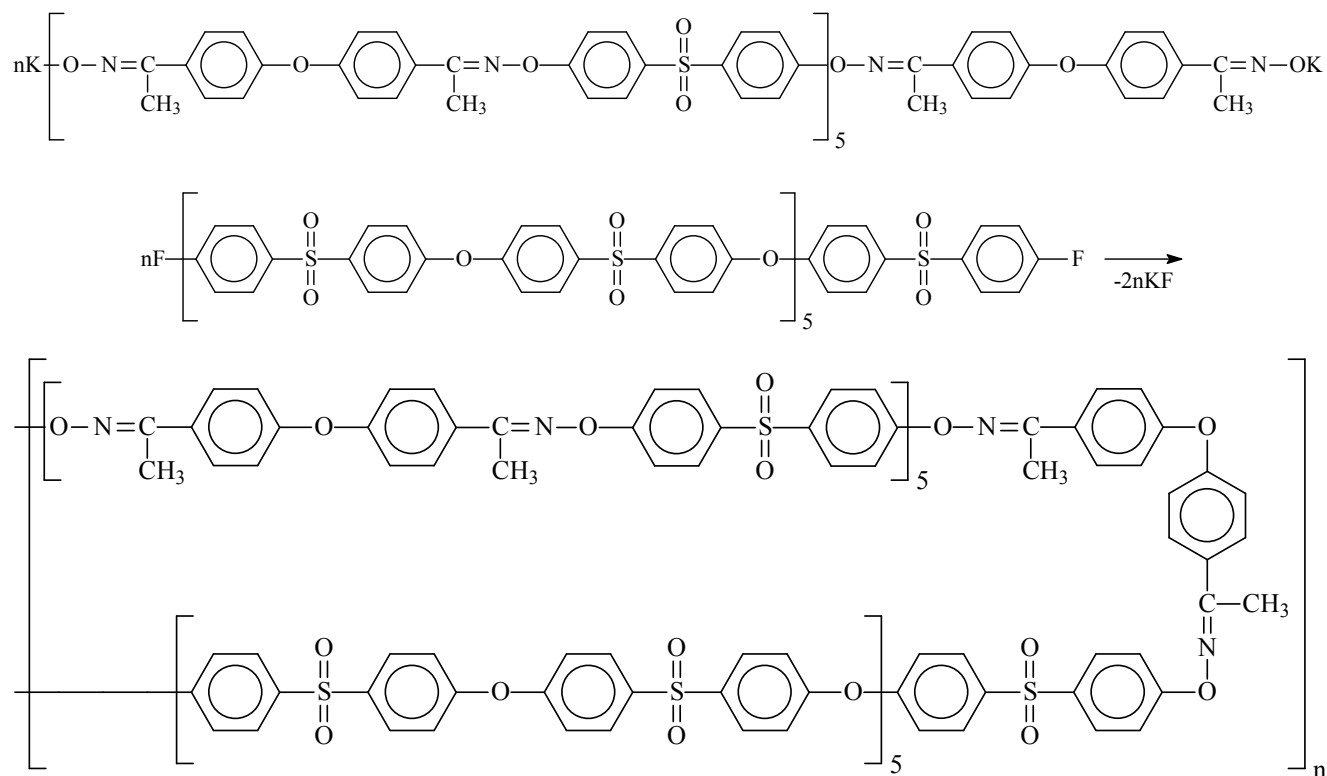
3.3 Синтез и свойства простых полиэфиров и блоксополиэфиров

В основе синтеза простых ароматических полиэфиров лежит реакция взаимодействия дифенолятов бисфенолов с ароматическими дигалогенпроизводными в среде диполярного апротонного растворителя – диметилсульфоксида в инертной среде азота. Дикетоксимы ароматической природы Ph–C=N(R)–O–H напоминают по своим свойствам бисфенолы за счет содержания подвижного атома водорода, благодаря чему их можно использовать при синтезе простых ароматических полиэфиров (полиэфирсульфонов, полиэфиркетонов и др) реакцией поликонденсации.

Для получения блок-сополиэфирсульфоноксимата на следующем этапе, к

полученному сульфоксиматному блоку ($n=5$), добавляли заранее синтезированный эфирсульфоновый блок ($n=5$) с концевыми фтор-группами. По окончании синтеза реакцию массу высаждали в дистиллированную воду, подкисленную 0,1 N раствором соляной кислоты.

В качестве примера здесь представлена схема получения блок-сополиэфирсульфоксимата:



Данные по приведенной вязкости синтезированных блок-сополимеров (блок-сополифениленэфирсульфоксимат (БсПФЭСО), блок-сополифениленэфирсульфонкетоксимат (БсПФЭСКО)), представленные в таблице 2, говорят о полноте протекания реакции блок-сополиконденсации в оптимальных условиях синтеза.

Блок-сополимеры эфироксиматов хорошо растворяются в хлористом метиле, хлороформе, диметилсульфоксиде, N,N-диметилацетамиде, образуют пленки из раствора в хлороформе.

Таблица 2 – Значения приведенной вязкости и результаты термического анализа синтезированных блок-сополимеров

Образец	$\eta_{\text{прив}}$, дл/г	$T_{2\%}$, °C	$T_{5\%}$, °C	$T_{10\%}$, °C	$T_{\text{ст}}$, °C
БсПФЭСО	0,35	287	381	469	176
БсПФЭСКО	0,37	284	396	475	182

На ИК-спектре синтезированного БсПФЭСО (рисунок 5) в области 1584, 1484 и

1292 cm^{-1} присутствуют полосы поглощения скелетных колебаний ароматических углерод-углеродных связей; характерные полосы поглощения в области 1235 cm^{-1} свидетельствуют о наличии простой эфирной связи (Ph–O–Ph). Кетоксиматная группировка ($>\text{C}=\text{N}-\text{O}-$) проявляется в области 1411 cm^{-1} ; полосы поглощения в области 1105 и 1156 cm^{-1} свидетельствуют о наличии $-\text{SO}_2-$ группы.

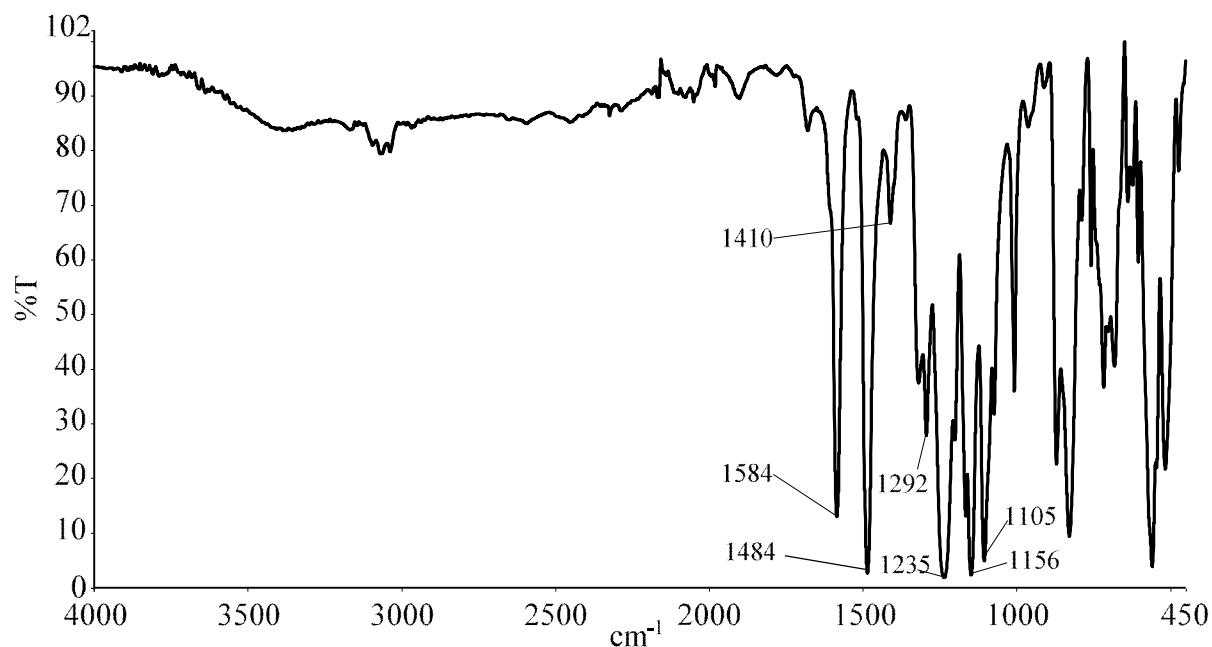


Рисунок 5 – ИК-спектр БсПФЭСКО

Для БсПФЭСКО на ИК-спектрах (рисунок 6) в области 1578, 1485 и 1283 cm^{-1} присутствуют полосы поглощения скелетных колебаний ароматических углерод-углеродных связей; характерные полосы поглощения в области 1238 cm^{-1} свидетельствуют о наличии простой эфирной связи (Ph–O–Ph), кетоксиматная группировка ($>\text{C}=\text{N}-\text{O}-$) проявляется в области 1411 cm^{-1} , полосы поглощения в области 1104 и 1148 cm^{-1} свидетельствуют о наличии $-\text{SO}_2-$ группы. Для БсПФЭСКО появляется полоса поглощения в области 1653 cm^{-1} , характерная для кето-группы в ароматических соединениях.

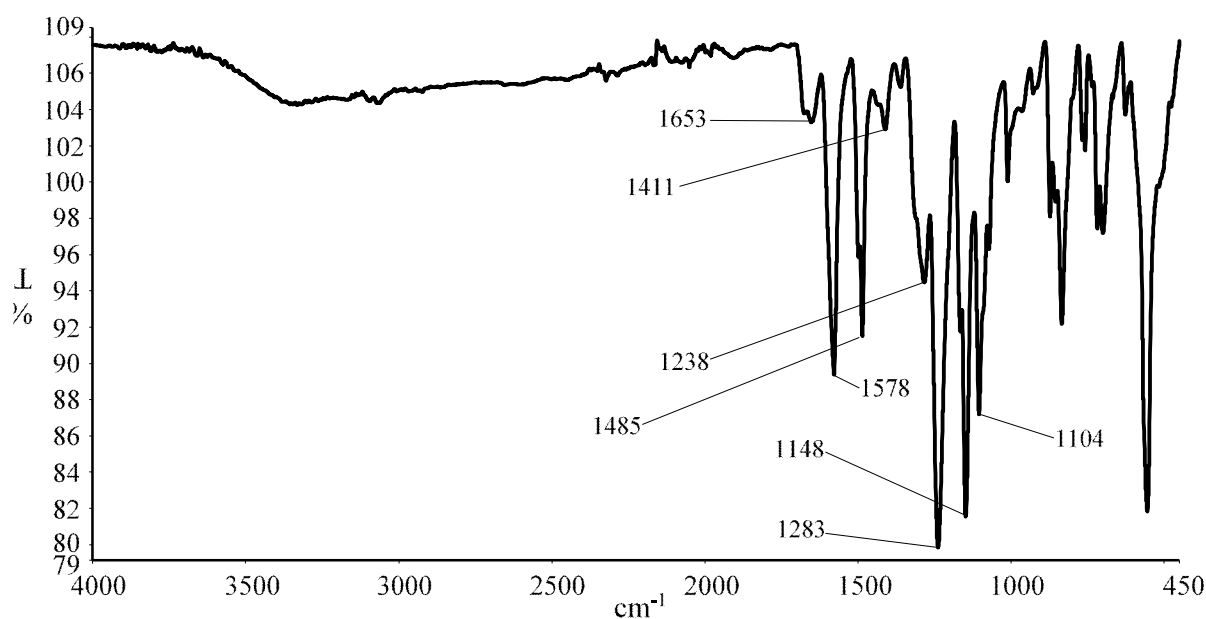


Рисунок 6 – ИК-спектр БсПФЭСКО

3.4 Свойства наноразмерного унимодального бентонита-Э, полученного электрохимическим методом

Ведущим трендом в последние годы является получение функциональных наноконкомпозитов. Очевидно, что в формировании свойств композита определяющая роль принадлежит качеству наполнителя, а именно, степени его очистки. Выделение наноразмерной составляющей, в частности монтмориллонита из природного бентонита по традиционному способу является весьма трудоемким многостадийным процессом и его длительность, а также большие энергетические и материальные затраты приводят к потере большей доли ММТ фракции и расходу воды.

В настоящей работе был разработан электрохимический способ выделения бентонита-Э (75-80 % монтмориллонита) из нативной глины месторождения Герпегеж (КБР). Предварительное отмучивание и обогащение монтмориллонитовой фракцией контрольной партии нативной глины проводилось нами по упрощенной технологической схеме с использованием гидроциклона в сочетании с разрабатываемым электрохимическим способом выделения бентонита-Э. Такое сочетание при выделении бентонита-Э из нативной глины имеет все предпосылки упростить многостадийную стадию "отмучивания" глины от неглинистых примесей и исключить стадию обработки глины соляной кислотой. Уменьшение катионов металлов (Me^+ ; Me^{2+} ; Me^{3+}) в составе полученных электрохимическим способом образцов, позволяет также в значительной степени устранить вышеперечисленные недостатки.

Из контрольной партии нативной глины были получены различные образцы монтмориллонитовой глины, которые либо не подвергались, либо подвергались электрохимической обработке после гидроциклона.

Таблица 4 – Содержание карбонатов в монтмориллонитовой глине (образцы 1,2) и бентоните-Э (образцы 3-5)

№ образца	1	2	$\omega_{\text{сред}}, \%$	3	4	5	$\omega_{\text{сред}}, \%*$
m образца, г	0,14110	0,20140	–	0,18815	0,27655	0,26205	–
m* CO ₂ , г	0,02468	0,03633	–	0,00282	0,00550	0,00473	–
$\omega, \%_{\text{масс}} \text{CO}_2$	17,490	18,038	17,764	1,497	1,990	1,805	1,764
$\omega, \%_{\text{масс}} \text{остат}$	82,510	81,962		98,503	98,010	98,195	

$\omega_{\text{сред. масс.}} \% \text{CO}_2$ – образцы 1,2 не подвергались электрохимической обработке

$\omega, \%*$ сред. масс. $\% \text{CO}_2$ – образцы 3-5 подвергались электрохимической обработке

$\omega_{\text{сред. масс.}} \% \text{CO}_2 : \omega, \%*$ сред. масс. $\% \text{CO}_2 \approx 17,764 : 1,764 \approx 10$ раз.

Результаты волюмометрических исследований на наличие карбонатов металлов (таблица 4) в двух образцах (1,2), которые не подвергались электрохимической обработке, и в трех образцах (3-5) бентонита-Э, полученных электрохимическим методом на свинцовом аноде, приведены в таблице 5. В качестве стандартного вещества сравнения был взят карбонат кальция марки «х.ч.».

Из полученных результатов видно, что при очистке глины электрохимическим способом содержание карбонатов металлов в бентоните-Э уменьшается \approx в десять раз по сравнению с монтмориллонитовой глиной, полученной общепринятым методом.

Химический состав исходных образцов был охарактеризован также с помощью ИК. Сопоставив ИК-спектр монтмориллонитовой глины, с ИК-спектром бентонита-Э, можно заключить, что в бентоните-Э значительно сократилось количество карбонатов металлов, на что указывает уменьшение интенсивностей полос поглощения 769, 1417 см^{-1} , отвечающих за их содержание. Другие полосы поглощения, соответствующие монтмориллонитовой составляющей образцов, остались практически без изменения.

Лазерный дифракционный анализ размера частиц показал, что для монтмориллонитовой глины, полученной из нативной глины общепринятым методом "отмучивания" с использованием гидроциклона, характерно тримодальное распределение частиц (рисунок 7а) в достаточно широкой области дисперсности с максимумами (14; 190; 1750) нм. Следует ожидать, что селективность данной смеси как сорбента будет невысокой. При электрохимическом методе обработки нативной глины после использования гидроциклона образуется бимодальная фракция бентонита-Э в области от 0,02 до 0,55 мк (рисунок 7б). При этом первая область лежит в узком

диапазоне размера частиц от 0,02 до 0,06 мк – максимум соответствует размеру частиц 35 нм, вторая область в диапазоне размера частиц от 0,06 до 0,55 мк значительно шире – максимум соответствует размеру частиц 140 нм.

Если полученную смесь наночастиц рассматривать как сорбент, то, строго говоря, селективность бимодальной монтмориллонитовой фракции естественно, ниже, чем унимодальной, но узкий диапазон размера частиц 35 нм и невысокое значение его интенсивности позволяют считать данную смесь (бентонит-Э) практически унимодальной монтмориллонитовой фракцией.

Для полноты исследований были проведены рентгеноструктурный (РСА) и термический анализы (рисунок 8) образца воздушно-сухого бентонита-Э, т.е. лишённого гравитационной воды и содержащего лишь физически связанную воду на внешней поверхности наночастицы (гигроскопическую, пленочную) и внутренних базальных поверхностях (в межслоевых галереях) бентонита-Э.

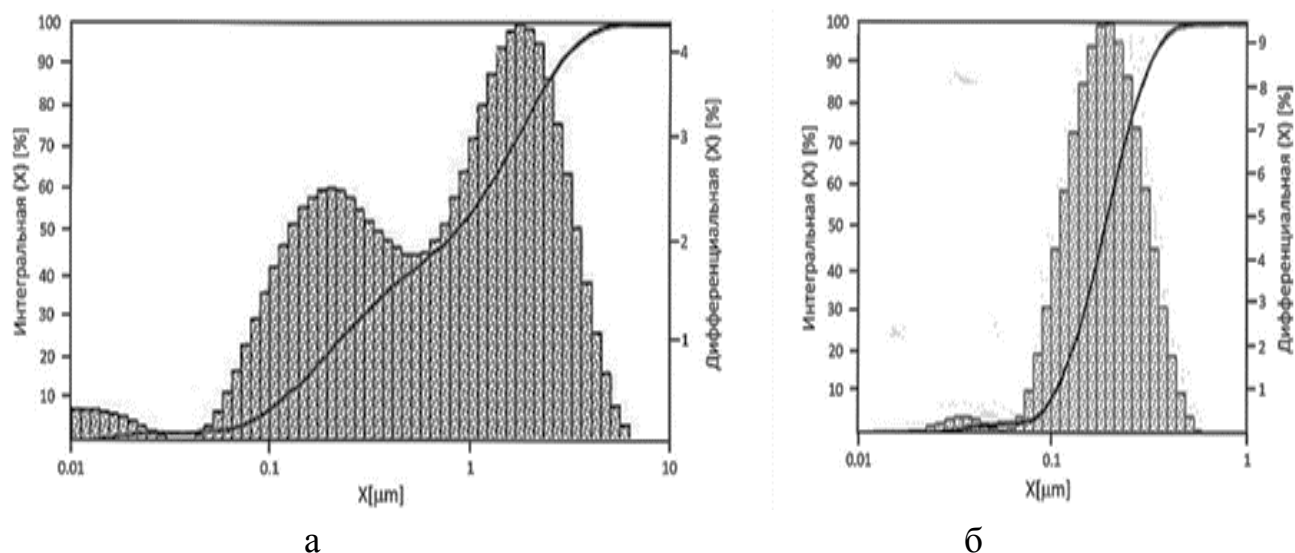
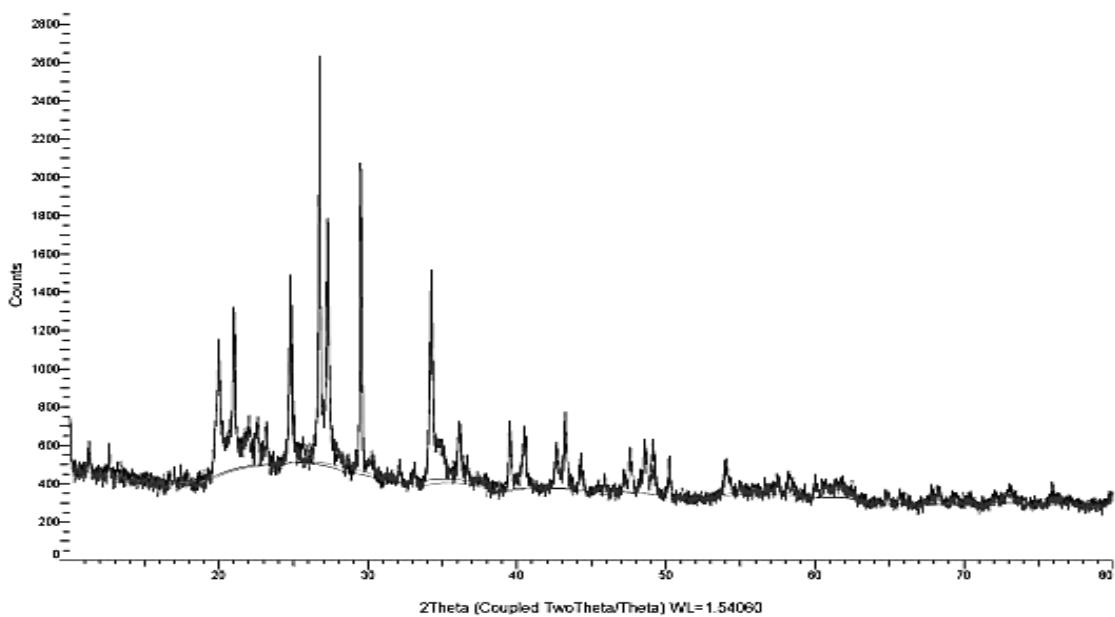
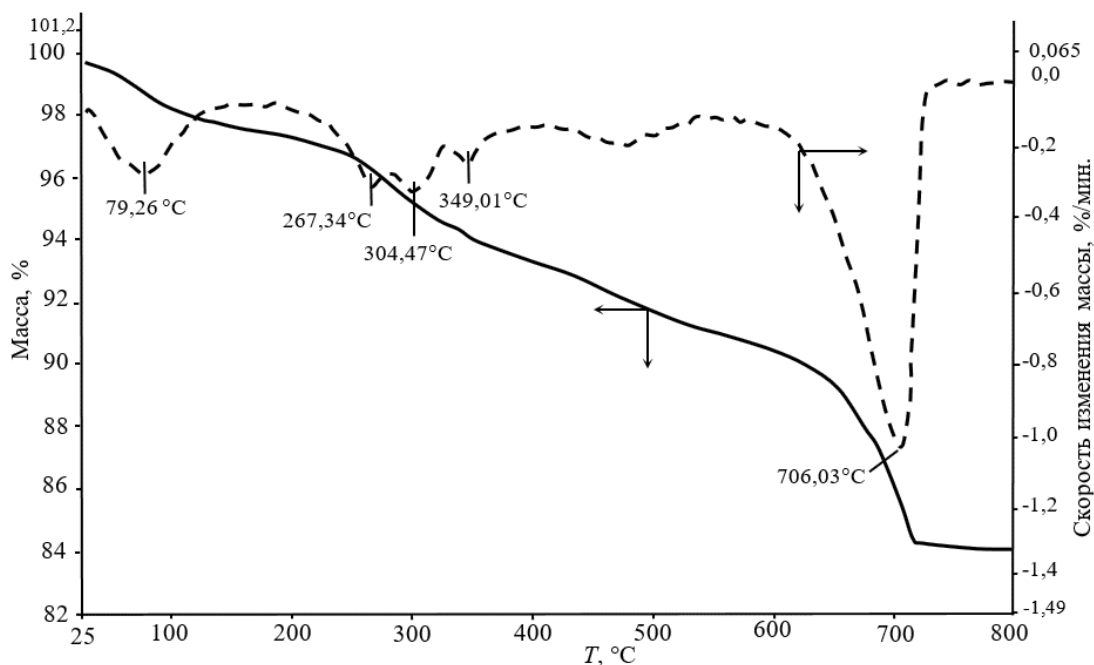


Рисунок 7 – Кривая распределения частиц монтмориллонитовой глины (а) и бентонита-Э (б)

Рентгеноструктурный анализ (рисунок 8а) дает возможность определить, как фазовый состав, так и химические составляющие кристаллической фазы, в частности, установлено наличие в бентоните-Э гетита $\text{FeO}(\text{OH})$ (состав Fe_2O_3 – 90 %; H_2O – 10 %) и сидерита FeCO_3 . Данные элементного химического анализа микронзондом контрольного образца бентонита-Э подтверждают наличие Fe (16,9 вес.%).



а



б

Рисунок 8 – Данные рентгеноструктурного (а) и термического (б) анализов образца воздушно-сухого бентонита-Э

Анализ кривых ТГА (рисунок 8б) показал наличие физически связанной воды (гигроскопической, пленочной и в межслоевых галереях базальных поверхностей). Область 35-145 °С отражает температурные пределы удаления физически связанной воды из образца бентонита-Э, максимальная скорость данного процесса наблюдается при 79 °С. Реакции дегидратации гетита и диссоциации сидерита (разрушение их кристаллической решетки) в исследуемых образцах бентонита-Э лежат в области 230-530 °С. При этом область 325-365 °С отражает температур-

ные пределы разложения минерала сидерита FeCO_3 (который по данным элементного анализа содержится в монтмориллонитовой фракции), 349°C соответствует максимальной скорости реакции. Известно, что сидерит при температуре $350\text{--}450^\circ\text{C}$ подвергается интенсивному разложению с одновременным окислением оксида железа (II) до Fe_2O_3 и выделению оксидов углерода.

3.5 Модификация промышленного полиэфирсульфона новыми блок-сополимерами, содержащими оксиматные группы, и бентонитом-Э

Синтезированные блок-сополифениленэфирсульфеноксимат (БсПФЭСО) и блок-сополифениленэфирсульфонкетонксимат (БсПФЭСКО), содержащие оксиматные и другие структурные группировки, были использованы в качестве модифицирующих добавок к простым ароматическим полиэфирам, выпускаемым в промышленных масштабах, для улучшения их эксплуатационных характеристик. Структурный дизайн модификаторов строился таким образом, чтобы между фенильными ядрами имелись группировки, которые содержатся в промышленных полимерах; ожидалось, что этот факт должен способствовать их взаимному хорошему совмещению с промышленными полимерами и выступлению синтезированных блок-сополимеров в роли универсальных модификаторов (УМ).

Таблица 5 – Физико-механические свойства полиэфирсульфона Radel R и его композиций с 5 % БсПФЭСО и с 5 % БсПФЭСКО

Параметр	Radel R	Radel R + 5 % БсПФЭСО	Radel R + 5% БсПФЭСКО	Radel R + 5 % БЭ(Pb)	Radel R + 5 % БЭ(Cu)	Radel R + 5 % БсПФЭСКО + 5 % БЭ
Модуль упругости при изгибе, МПа	2559	2441	2564	2582	2608	2808
Термическая усадка, %	0,7	0,8	0,8	0,9	1,1	0,9
Прочность при изгибе МПа	74,0	73,3	79,3	78,0	76,5	80,1
Модуль упругости при растяжении 1 мм в минуту, МПа	1954	2055	2107	1997	2050	2250
Модуль упругости при растяжении 10 мм в минуту, МПа	2079	2150	2208	2094	2191	2391
Прочность при растяжении, МПа	71,3	74,6	78,6	73,2	73,8	78,4
Прочность при разрыве, МПа	59	60	62	59	60	60
Предел текучести при растяжении, МПа	71,2	74,6	78,5	73,2	73,7	75,7
Относительное удлинение, %	11,0	28,4	12,9	14,1	12,6	13,3

Для полиэфирсульфона марки Radel R и его композиций, содержащих 5 % БсПФЭСО или 5 % БсПФЭСКО, а также композиций с бентонитом-Э были исследованы основные физико-механические свойства (таблицы 5,6). Испытания проводились по ГОСТ4648-71, ГОСТ 4648-2014, ГОСТ 9550-81 и ГОСТ 11262-80.

Таблица 6 – Результаты ТГА полиэфирсульфона Radel R и его композиций с БсПФЭСО и с БсПФЭСКО

Типы образцов	Температуры развития процесса деструкции					
	T _{2%} , °C	T _{5%} , °C	T _{10%} , °C	T _{30%} , °C	T _{50%} , °C	T _{70%} , °C
Radel R	475	495	525	575	635	680
Radel R + 5 % БсПФЭСО	475	505	540	575	625	685
Radel R + 5 % БсПФЭСКО	430	495	520	575	650	705

Таким образом, было установлено, что при сохранении основных физико-механических свойств, присущих этой марке полимера, при добавлении 5 % по массе каждого модификатора увеличиваются прочностные, физико-механические показатели композитов, что свидетельствует о положительном влиянии модификаторов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных в диссертационной работе комплексных исследований процессов синтеза простых ароматических блок-сополиэфиров различного химического строения, содержащих в своей структуре разнообразные сочетания мостиковых групп между фенильными ядрами, включая кетоксиматные фрагменты $-C(CH_3)=N-O-$, и модификации ими промышленных органических полимеров подобной структуры, а также разработки органо-алюмосиликатных нанокompозитов на их основе, можно сделать следующие **выводы**:

1. Синтезированы мономерные блоки (n=5) нуклеофильной и электрофильной природы, состав которых отличается новым блочным сочетанием простой эфирной связи и кето-, сульфонового и оксиматного химических фрагментов.
2. Установлены оптимальные условия синтеза ароматических мономерных блоков различного химического строения и гетероариленовых блок-сополимеров на их основе.
3. Совокупностью физико-химических методов исследования (элементного анализа, ИК, ПМР-спектроскопии, ТГА и ДСК) определены структура и свойства синтезированных мономерных и полимерных структур.
4. Из нативной глины месторождения Герпегеж (Россия, КБР) выделены образцы монтмориллонит-содержащих фракций традиционным методом «отмучивания» и электрохимическим способом (унимодалный бентонит-Э).
5. Исследован состав полученных образцов с помощью современных физико-

химических методов анализа (ИК-спектроскопия, рентгенография), получены необходимые результаты химического и лазерного дифракционного анализов.

6. Получены полимерные органо-неорганические нанокомпозиты с использованием органо-модифицированного бентонита-Э и исследованы их физико-химические свойства.

7. Изучен ряд технологических и эксплуатационных свойств образцов промышленного полиэфирсульфона (марки Radel R), модифицированного нами органо-неорганическим нанокомпозитом и синтезированным универсальным модификатором блок-сополиэфирсульфонкетонксиматом.

Результаты, полученные в ходе проведенных нами исследований, свидетельствуют о том, что представленные композиции на основе полиэфирсульфона (Radel R), содержащие в качестве модифицирующих добавок новые блок-сополимерные структуры с оксиматными группами, имеют ряд положительных характеристик – увеличение физико-механических параметров с сохранением и улучшением термических показателей.

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК

1. Байказиев, А.Э. Свойства бентонита-Э, полученного электрохимическим методом / Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Байказиев А.Э., Квашин В.А., Балаева М.О. // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2014. – Т. 4. – № 6. – С. 109-114.
2. Байказиев, А.Э. Органомодификация бентонита-э мономер/полимерным цвиттер-ионом и свойства нанокомпозита / Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Байказиев А.Э., Лигидов М.Х., Жанситов А.А., Балаева М.О. // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2014. – Т. 4. – № 6. – С. 115-119.
3. Байказиев, А.Э. Свойства наноразмерного унимодального бентонита-Э, полученного электрохимическими путями / Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Байказиев А.Э., Квашин В.А. // Химические волокна. – 2018. – № 1. – С. 70-74.
4. Байказиев, А.Э. Органомодификация унимодального наноразмерного бентонита-э мономер-полимерными цвиттер-ионами метакриловой кислоты / Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Байказиев А.Э., Жанситов А.А., Малкандуев Ю.А. // Химические волокна. – 2018. – № 1. – С. 66-69.
5. Байказиев, А.Э. Модификация промышленного полиэфирсульфона универсальным модификатором, содержащим оксиматные группы / Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Иванов А.А., Арчакова Т.И., Байказиев А.Э. // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2019. – Т. 9. – № 1. – С. 59-61.

Публикации в изданиях, индексируемых Web of Science и Scopus

1. Baikaziev, A.E. Properties of electrochemically produced nano-sized unimodal Bentonite-E / Musaev Y.I., Musaeva E.B., Baikaziev A.E., Kvashin V.A. // Fibre Chemistry. – 2018. – V. 50. – P. 68-72.
2. Baikaziev, A.E. Unimodal nano-sized bentonite-e modified by organic monomeric/polymeric methacrylic acid zwitterions / Musaev Yu.I., Musaeva E.B., Baikaziev

A.E., Zhansitov A.A., Malkanduev Yu.A. // *Fibre Chemistry*. – 2018. – Т. 50. – № 1. – С. 64-67.

3. Baykaziev, A. E. Modification of Industrial Polyphenylene Ether Sulfone by New Block Copolymers Containing Oxime Groups / Y.I. Musaev, E.B. Musaeva, A.E. Khashirov and G.M. Danilova-Volkovskaya // *Key Engineering Materials*. – 2020. – V. 869. – P. 556-562.

4. Baykaziev, A.E. Synthesis of Aromatic Diketoximes and their Complexes with Nickel Salts / Y.I. Musaev, E.B. Musaeva, S.Y. Khashirova, M.O. Sanakoeva. *Key Engineering Materials*. – 2020. – V. 869. – P. 571-576.

Публикации в материалах конференций

1. Байказиев, А.Э. Электрохимический способ синтеза бентонита с низким содержанием карбонатов из глины месторождения Герпегеж (Россия, КБР) / Мусаев Ю.И., Мдиванова И.Р., Байказиев А.Э., Мусаева Э.Б., Мирзоев Р.С. // *Перспектива-2011. Материалы международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых*. – 2011. – С. 125-127.

2. Байказиев, А.Э. Новые нанокompозиты на основе промышленных полимеров и активированного бентонита-э / Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Квашин В.А., Костачков Б.Х., Мурзамуратова Л.С. // *Новое в полимерах и полимерных композитах*. – 2012. – № 3. – С. 87-89.

3. Байказиев, А.Э. Новый глицидиловый эфир, содержащий сульфогруппы / Мусаев Ю.И., Байказиев А.Э., Табакоева Н., Молова И.А. // *Перспектива-2017. Материалы международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых*. – 2017. – С. 98-100.

4. Байказиев, А.Э. Новые глицидиловые эфиры, содержащие кетоксиматные группы / Мусаев Ю.И., Байказиев А.Э., Хачиева М.М., Бекулова И.Н. // В сборнике: *Перспектива-2017 Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых*. – 2017. – С. 98-100.

5. Байказиев, А.Э. Ароматические дикетоксимы как комплексообразователи с солями никеля / Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Хаширова С.Ю., Байказиев А.Э., Санакоева М.О. // *XVI Международная научно-практическая конференция. Новые полимерные композиционные материалы*. – 2020. – С. 326-330.

6. Байказиев, А.Э. Универсальный модификатор для промышленного полиэфирсульфона / Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Хаширов А.А., Байказиев А.Э., Данилова-Волковская Г.М. // *XVI Международная научно-практическая конференция. Новые полимерные композиционные материалы*. – 2020. – С. 331-336.

Автор выражает глубокую благодарность к.х.н. Мусаевой Э.Б., д.х.н. Хашировой С.Ю., к.х.н. Жанситову А.А., к.х.н. Шахмурзовой К.Т., к.х.н. Курдановой Ж.И. и всему коллективу Центра прогрессивных материалов и аддитивных технологий КБГУ за всестороннюю помощь при выполнении работы.