

На правах рукописи

ПАРЧИЕВА МАРЬЯМ МАГОМЕДОВНА

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ
С ДИХЛОРЕТИЛЕНОВЫМИ ГРУППАМИ**

Специальность 1.4.7. Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

НАЛЬЧИК

2025

Работа выполнена на кафедре органической химии и высокомолекулярных соединений ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»

Научный руководитель: доктор химических наук, доцент
Бажева Рима Чамаловна

Официальные оппоненты: **Алентьев Александр Юрьевич,**
доктор химических наук, ведущий научный
сотрудник ФГБУН «Ордена Трудового Красного
Знамени Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева» Российской академии наук»,
г. Москва

Диденко Андрей Леонидович
кандидат химических наук, старший научный со-
трудник Института высокомолекулярных соедине-
ний Филиала ФГБУ «Петербургский институт
ядерной физики им. Б.П. Константинова НИЦ
«Курчатовский институт», г. Санкт-Петербург

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образова-
тельное учреждение высшего
образования «Ивановский государственный хими-
ко-технологический университет»,
г. Иваново

Защита диссертации состоится « 24 » декабря 2025 г. в 15.00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.308.03 при ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова по адресу: 360004, КБР, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, главный корпус, Центр общественных инициатив КБГУ.

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

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу: 360004, КБР, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, ученому секретарю диссертационного совета 24.2.308.03 (e-mail: azamat-z@mail.ru).

Автореферат разослан « ____ » _____ 2025 года.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук

Жанситов А.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Полимерная химия достигла определенных успехов в создании конструкционных и суперконструкционных материалов, отвечающих современным вызовам. При этом потребности в улучшении эксплуатационных характеристик (механическая и термическая устойчивость, высокая гидрофобность, радиационная стойкость и т.д.) постоянно растут.

Хорошо известно, что структура макромолекулы определяет свойства полимера. Среди широкого разнообразия макромолекулярных структур отдельно выделяют большой класс ароматических полиэфиров, таких как полисульфоны, полиарилаты, поликарбонаты, полиэфиркетоны и различные сополимеры на их основе. Разработка направленного и простого способа синтеза таких систем – актуальное направление химии высокомолекулярных соединений. Однако практическое использование таких полимеров часто ограничивается сложными методами их получения, выделения и переработки.

Одной из ключевых проблем полимерной химии остается создание новых высокопрочных, огне- и термостойких полимерных материалов, расширение их ассортимента. Возникают новые научные вопросы, требующие установления взаимосвязи между условиями синтеза, химическим строением и свойствами.

Одной из основных задач стратегии развития химического и нефтехимического комплекса на период до 2030 г. является уход от экспортно-сырьевой модели развития. В этом направлении остается проблемой также узкий марочный ассортимент отечественного сырья для получения полимерных материалов. Для импортозамещения сырья необходимо развитие инновационной составляющей и строительство новых мощностей, в том числе в сегменте малотоннажной химии, которая играет ключевую роль в обеспечении пластиками авиационную, космическую и автомобильную промышленности.

Дальнейшее совершенствование синтеза и свойств полиарилатов, полиэфирсульфонов, полиэфиркетонов, сополимеров на их основе, а также разработка материалов с новыми свойствами остается актуальной задачей. Такие исследования необходимы не только для развития научных представлений, но и для решения прикладных проблем. Полисульфоны и полиэфиркетоны вызывают все больший интерес в ракетной технике, космонавтике, авиации, микроэлектронике, радиотехнике и других областях, где требуются разнообразные по своим свойствам полимерные материалы.

Несомненный и неослабевающий интерес представляет создание полимеров с использованием новых мономеров, в которых изначально заложена потенциальная возможность придания определенных свойств (огне-, тепло-, термостойкости) создаваемому материалу. В этом направлении определенный интерес представляют полимеры, содержащие в основной цепи дихлорэтиленовые $>C=CCl_2$ группы.

Известно, что полимеры с $>C=CCl_2$ группами обладают улучшенными термическими свойствами в сочетании с высокими физико-механическими характеристиками. Показано, что соединения с дихлорэтиленовой группой имеют высокую стойкость к термическому разложению и обладают при этом высокой реакционной способностью. Эти свойства дихлорэтиленовой группы используются в тонком органическом синтезе и являются востребованными в сфере производства новых термопластов.

Таким образом, разработка эффективных способов улучшения свойств ароматических полиэфиров, в том числе с использованием новых бисфенолов, приводящие к повышению их термических, механических, реологических свойств, установление корреляции между структурой и свойствами данных систем с привлечением современных физических концепций, позволяющие прогнозировать их основные химические и физико-химические характеристики, все еще остается актуальной проблемой. Также остается актуальной проблемой и важным направлением исследований снижение воспламеняемости и горючести полимеров, создание пожаробезопасных полимерных материалов.

Цель диссертационной работы заключалась в синтезе новых реакционно-способных мономеров и ароматических полиэфиров на их основе с использованием различных методов поликонденсации; исследовании закономерностей синтеза, установлении корреляции строение-состав-свойства.

Научная новизна. Методом высокотемпературной поликонденсации по механизму нуклеофильного замещения впервые синтезированы новые мономеры на основе 1,1-бис(4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена (или 1,1-бис(3,5-дибром-4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена) с 1,1-бис(4-хлорфенил)-2,2-дихлорэтенем. На основе новых мономеров, ароматических дигалогенидов и дихлорангидридов карбоновых кислот различными методами поликонденсации синтезированы ароматические полиэфиры и сополиэфиры. Исследованы особенности и определены оптимальные условия синтеза различными способами поликонденсации новых и модифицированных полиэфиров. Установлены связи между химическим строением и составом полимеров, что позволяет прогнозировать их основные химические и физико-химические характеристики.

Разработаны технологичные способы получения новых ароматических полиэфиров, позволяющие получить полимеры с различными мостиковыми группами, такими как сложноэфирные, простые эфирные, карбонатные, сульфо-группы, кето-группы с высокими эксплуатационными характеристиками.

Новизна научных разработок подтверждается 4 патентами на изобретение РФ.

Для достижения поставленной цели сформулированы и решены **следующие научные задачи:**

- синтез новых бисфенолов на основе 1,1-бис(4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена с 1,1-бис(4-хлорфенил)-2,2-дихлорэтенем (мономер ДДЕ-С-2) и 1,1-бис(3,5-дибром-4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена с 1,1-бис(4-хлорфенил)-2,2-хлорэтенем (мономер ДДЕ-ТБС-2) с концевыми фенольными группами;
- получение новых сложных ароматических полиэфиров на основе синтезированных мономеров методом низкотемпературной поликонденсации по механизму общего основного катализа;
- изучение кинетических закономерностей синтеза полиэфиров методом акцепторно-каталитической поликонденсации;
- синтез новых простых ароматических полиэфиров на основе синтезированных мономеров методом высокотемпературной поликонденсации по механизму нуклеофильного замещения;
- проведение комплекса физико-химических исследований различными методами для установления состава и структуры синтезированных мономеров и полимеров;

– выбор оптимальных по свойствам составов ароматических простых и сложных полиэфиров, разработка новых эффективных и оптимизация существующих способов их получения.

Практическая значимость. Получены новые реакционноспособные мономеры и ароматические полиэфирсы на их основе, обладающие комплексом физико-химических, термических и механических свойств. Высокие показатели эксплуатационных характеристик наряду с хорошей растворимостью в ряде хлорированных алифатических растворителей позволяет рекомендовать данные полимеры в качестве конструкционных и пленочных материалов.

При рассмотрении различных аспектов оптимизации технологии получения полиэфиров были проанализированы применяемые технические решения при получении подобных классов полимеров с учетом возможностей использования имеющегося в стране современного технологического оборудования.

Предложенные новые способы получения полиэфиров являются эффективными и могут быть адаптированы для промышленного производства с использованием стандартного оборудования для получения различных классов сложных полиэфиров.

Методы решения научного исследования. Для исследования структуры и свойств синтезированных мономеров и полимеров было использовано современное оборудование, такое как фотоэлектроколориметр ФЭК-56М, дюрометр фирмы Hildebrand, твердомер Gotech Testing Machine GT-7016-A3, ИК-спектрометра «SPECTRUM TWO» фирмы Perkin Elmer, дифференциальный сканирующий калориметр «Perkin Elmer DSC 4000», рентгеновский дифрактометр ДРОН-6.0, термогравиметрический анализатор «TGA 4000» фирмы Perkin Elmer, капиллярный вискозиметр ИИРТ-5, литьевая машина Polytest компании Ray-Ran, универсальная испытательная машина Gotech Testing Machine GT-TCS 2000, флуоресцентный анализатор Спектроскан МАКС-GV и другие.

Степень достоверности полученных результатов обеспечивается использованием надежных современных методов исследования, тщательностью проведения экспериментов, воспроизводимостью полученных данных, корректной постановкой задач, обоснованностью принятых допущений в соответствии с точностью и воспроизводимостью использованных приборов, согласуемостью с экспериментальными данными и результатами других исследователей, освещением отдельных результатов работы на всероссийских и международных конференциях и их публикацией в рецензируемых научных журналах.

Апробация работы. Основные результаты диссертационного исследования докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Актуальные проблемы естественных наук», (Грозный-Махачкала, 17 октября 2020 г.); Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Перспектива–2020», (22–26 апреля 2020 г.); XVI, XVII, XVIII, XIX, XX Международных научно-практических конференциях «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» (ЭУНК КБГУ, 7–11 октября 2020 г., 5–10 июля 2021 г., 4–9 июля 2022 г., 3–8 июля 2023 г., 4–10 июля 2024 г.); Всероссийской конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективные инновационные проекты молодых ученых» (Нальчик, 20–24 января 2021 г.); XI и XII Международных научных конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и мате-

риалы нового поколения», (Иваново, 20–24 сентября 2021 г, 18–22 сентября 2023 г.); XI Международной конференции «Полимерные материалы пониженной горючести» (Волгоград, 19–22 сентября 2023 г.), XXIV International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia RCCT-2024 (Ivanovo, Russia, July 1–5, 2024).

Публикации. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 22 научных трудах, в том числе: 7 статей в ведущих рецензируемых научных журналах перечня ВАК Министерства науки и высшего образования РФ, 3 статьи в рецензируемых научных журналах, включенных в базу данных Scopus, 4 патента на изобретение РФ, 8 работ в материалах международных и всероссийских конференций.

Личный вклад автора заключается в разработке стратегии и тактики выполнения работы, интерпретации результатов и формулировке выводов. Автор принимал участие в выборе направлений и методов исследования, постановке и решении задач совместно с научным руководителем. Автору принадлежит основная роль в написании и публикации научных работ и патентов. Соавторы принимали участие в отдельных аспектах работы.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа включает введение, литературный обзор, экспериментальную часть, обсуждение результатов, выводы, библиографический список. Общий объем работы составляет 144 страницы, содержит 18 таблиц, 22 рисунка, список цитируемой литературы включает 257 наименований.

Финансирование. Отдельные этапы работы выполнены в рамках: научного проекта РФФИ № 18-29-18063 «Фундаментальные проблемы создания композиционных материалов и технологий для аэрокосмической отрасли», 2018-2020 гг; научного проекта РНФ № 23-2300370 «Разработка растворимых аморфных и кристаллических суперконструкционных полиэфиркетонов и полиэфирэфиркетонов и методов их получения в качестве связующих для изделий автомобильной, авиационной и космической техники», 2023–2024 гг.

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность сотрудникам научно-исследовательского Центра прогрессивных материалов и аддитивных технологий, ЦКП «Рентгеновская диагностика материалов», научно-образовательного центра «Композиты России» МГТУ им. Н.Э. Баумана, Центра поддержки технологии и инновации КБГУ за содействие при выполнении работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение диссертационной работы включает обоснование актуальности темы исследования, цель, задачи, научную новизну, теоретическую и практическую значимость.

Литературный обзор посвящен анализу основных способов получения и свойств ароматических полиэфиров, сополиэфиров, блок-сополиэфиров и композитов на их основе.

В экспериментальной части приведены основные физико-химические характеристики используемых мономеров и растворителей, приведены методы их очистки. Описаны методики синтеза мономеров, олигомеров, полимеров, а также методы их анализа.

1. Синтез и свойства мономеров на основе 1,1-бис(4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена, 1,1-бис(3,5-дибром-4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена и 1,1-ди(4-хлорфенил)-2,2-дихлорэтена методом высокотемпературной поликонденсации

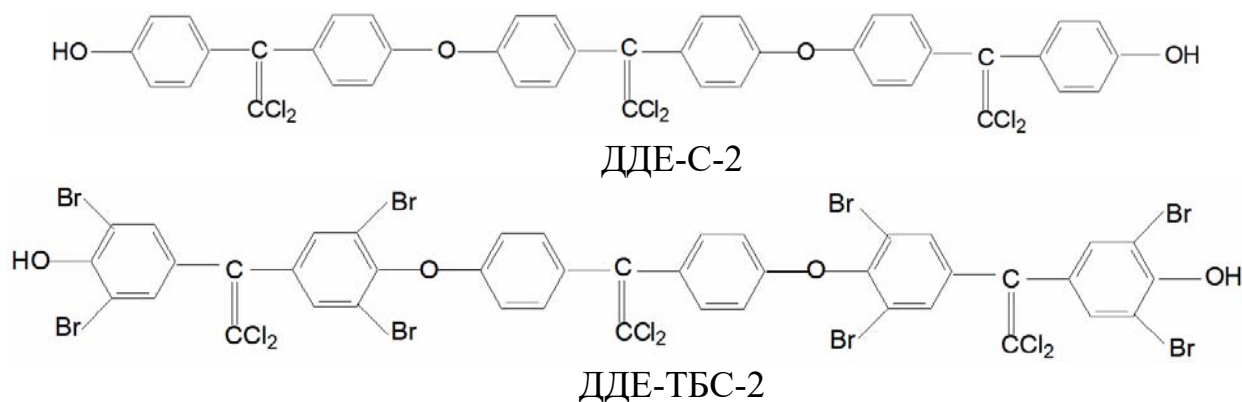
Для дальнейшего использования в поликонденсационных процессах получены мономеры на основе 1,1-бис(4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена (С-2) или 1,1-бис(3,5-дибром-4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена (ТБС-2) и дигалогенида 1,1-ди(4-хлорфенил)-2,2-дихлорэтена (ДДЕ).

Поскольку исходные диоксисоединения химически малоактивны, действием концентрированных растворов NaOH на концевые фенольные группы превращаем их в фенолятные, которые существенно активнее в конденсационных процессах.

Взаимодействием солей 1,1-бис(4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена или 1,1-бис(3,5-дибром-4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена с 1,1-ди(4-хлорфенил)-2,2-дихлорэтиленом образуются мономеры 1,1-ди-4[4' {1'1"-диоксидифенил-2'2"-дихлор}этилен]феноксифенил]-2,2-дихлорэтена (ДДЕ-С-2) или 1,1-ди-4[4' {1'1"-диоксидифенил-2'2"-дихлор}4"-гидрокси-3",5"-дибромэтилен]феноксифенил]-2,2-дихлорэтена с фенолятными группами (ДДЕ-ТБС-2), а последние в кислой среде легко переводятся в гидроксильные группы.

Реакцию проводили в диметилсульфоксиде в присутствии толуола в качестве азеотропообразователя. Для исследуемого процесса оптимальными являются температурный режим в пределах 140–145 °С и продолжительность синтеза – 2 часа.

Таким образом, получены два новых мономера, имеющие следующие строения:



Синтезированные мономеры, полученные с количественным выходом (95–97 %), сушили сутки открыто в атмосфере воздуха и столько же под вакуумом при 80 °С.

Некоторые экспериментальные и теоретически рассчитанные данные для двух соединений приведены в табл. 1.

Таблица 1

Основные характеристики мономеров

Мономер	Т _{разм.} , °С	ММ *	ОН-группы**	Содержание*, %				
				С	Н	О	Cl	Br
ДДЕ-С-2	96–97	807,5	4,20/4,23	62,5/63,2	3,24	7,94	26,37	–
ДДЕ-ТБС-2	88–89	1438,4	2,33/2,34	35,0/36,2	1,27	4,44	14,81	44,42

* – расчетные данные.

** – в числителе – расчетные, в знаменателе – экспериментальные.

На ИК-спектрах обнаружены соответствующие полосы поглощения (920–940, 980, 680–690, 3600–3300 см^{-1}), характерные для – О – связи и $>\text{C}=\text{CCl}_2$; –Ar-Br; –ОН групп атомов. Полоса поглощения в области 3300–3600 см^{-1} является дополнительным доказательством образования мономера с гидроксидными группами (рис. 1).

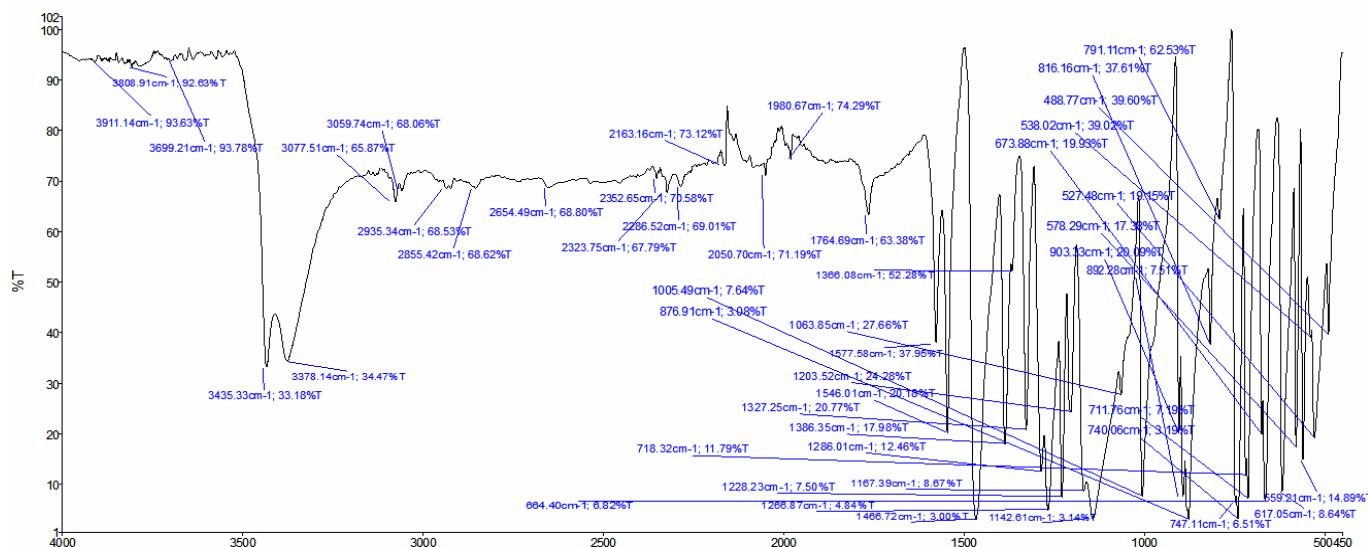


Рис. 1. ИК-спектр мономера ДДЕ-ТБС-2

Из синтезированных мономеров с фенольными группами в сочетании с различными дихлорангидридами карбоновых кислот и ароматических дигалогенидов получены новые полиэфиарилаты, полиэфирсульфоны, полиэфиркетоны и полиэфиркарбонаты.

2. Синтез и основные свойства полиэфиров на основе мономеров ДДЕ-С-2 и ДДЕ-ТБС-2 методом акцепторно-каталитической поликонденсации

При оптимизации условий синтеза полиарилатов методом акцепторно-каталитической поликонденсации (АКП) использовали систему на основе мономера ДДЕ-С-2 и эквимольной смеси хлорангидридов фталевых кислот (ПЭА-3). Процессы синтеза полиэфиров оптимизированы математическими методами планирования эксперимента. Исследовалось влияние температурно-временных и концентрационных воздействий, а также соотношение исходных реагентов и количество катализатора на показатели приведенной вязкости.

Поскольку природа органического растворителя оказывает существенное влияние на ряд характеристик полиарилатов, то оно изучено на растворителях различных классов, различающихся своими физико-химическими показателями. В табл. 2 даны показатели приведенной вязкости и выхода полимера в зависимости от значения диэлектрической проницаемости растворителя и растворяющей способности последнего.

Полученные результаты дают основание предположить, что при выборе растворителя в случае получения полиэфиарилатов методом АКП основными характеристиками растворителя являются его диэлектрическая проницаемость и растворяющая способность получаемого полимера. В растворителях с высоким значением диэлектрической проницаемости получают полиэфиры с достаточно высокой приведенной вязкостью. Исключения составляют ацетон и хлороформ. Исследования показали, что для получения сложных полиэфиров методом АКП предпочтительно использовать такие растворители как 1,2-дихлорэтан, хлороформ, метилхлорид. Оптимальным является растворитель 1,2 -дихлорэтан.

Таблица 2

Зависимость выхода и приведенной вязкости полиарилата
от природы растворителя

Растворитель	ϵ' растворителя	$\eta_{пр.}$, дл/г	Выход, %	Растворимость полимера*
Диметилкетон (25 °С)	20,7	0,55	97–98	Н
1,2-Дихлорэтан (25 °С)	10,3	1,2	96–98	Р
Дихлорметан (20 °С)	9,1	1,1	96–98	Р
Тетрагидрофуран (20 °С)	7,6	0,85	94–95	Р
Хлорбензол (25 °С)	5,6	0,73	95–97	Р
Хлороформ (20 °С)	4,6	0,55	90–95	Р
Толуол (20 °С)	2,4	0,45	92–96	НБ

* Р – растворим; Н – нерастворим; НБ – набухает.

Установлено, что при получении полиэфирарилатов максимальные молекулярные массы и количественный выход конечного продукта достигается при концентрации реакционной среды в 0,6 моль/л (рис. 2). Из полученных результатов следует, что концентрация раствора меньше оптимального приводит к существенному понижению показателей выхода и приведенной вязкости.

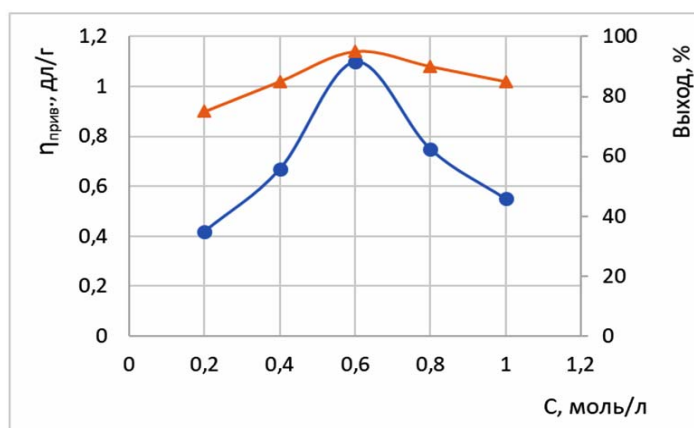


Рис. 2. Влияние концентрации реакционной массы на выход (▲) и приведенную вязкость (●) полиэфирарилата ПЭА-3

Для подобранного растворителя (1,2-дихлорэтан) оптимальной температурой синтеза является интервал 15–35 °С (рис. 3). В дальнейшем получение ароматических полиэфиров данным способом проводили при температуре 20–25°, что соответствует комнатной температуре.

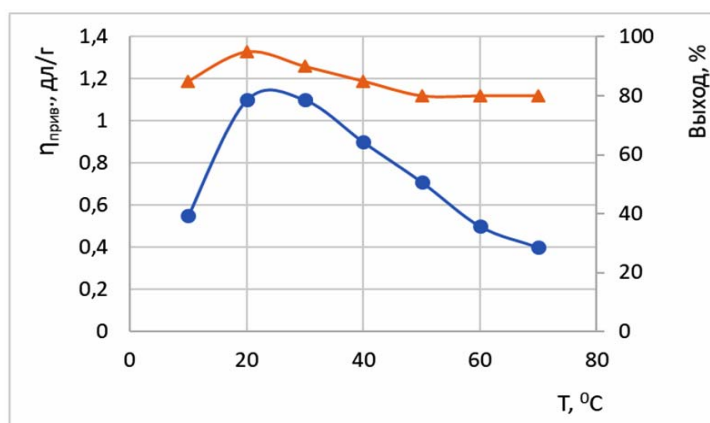


Рис. 3. Температурная зависимость выхода (▲) и приведенной вязкости (●) полиэфирарилата ПЭА-3

Оптимальным временем для синтеза полиэфирарилата, получаемого при вышеуказанном температурном режиме акцепторно-каталитической поликонденсацией с количественным выходом и высокой приведенной вязкостью, является 1 час. (рис. 4). Большая продолжительность синтеза не приводит к существенному повышению выхода и приведенной вязкости.

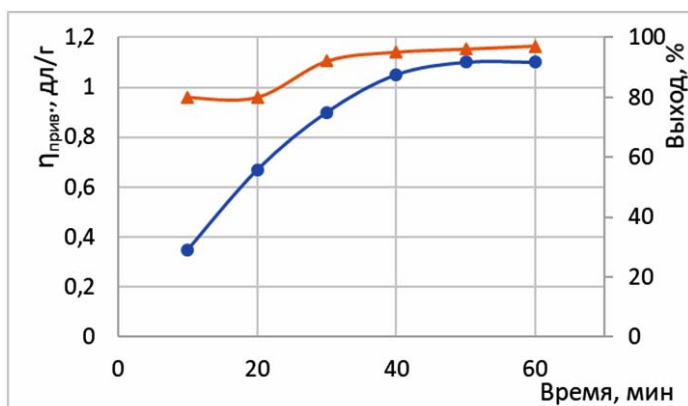


Рис. 4. Временная зависимость приведенной вязкости ($\bullet$) и выхода ($\blacktriangle$) ПЭА-3

Все изученные закономерности синтеза, как от природы растворителя, температуры, времени синтеза, концентрации исходных мономеров, соотношения исходных мономеров, количества катализатора, показали, что они существенно не отличаются от ранее установленных зависимостей синтеза полиарилатов низкотемпературной акцепторно-каталитической поликонденсацией в растворе.

Ацилирование спиртов и фенолов хлорангидридами карбоновых кислот в растворе проводится часто в присутствии третичных аминов (пиридин, триэтил-амин и т. п.) в качестве катализаторов. В случае пиридина последний выполняет также роль растворителя.

Было обнаружено, что зависимость приведенной вязкости $\eta_{\text{пр}}$ и выхода продукта от концентрации триэтиламина имеет экстремальный характер (рис. 5).

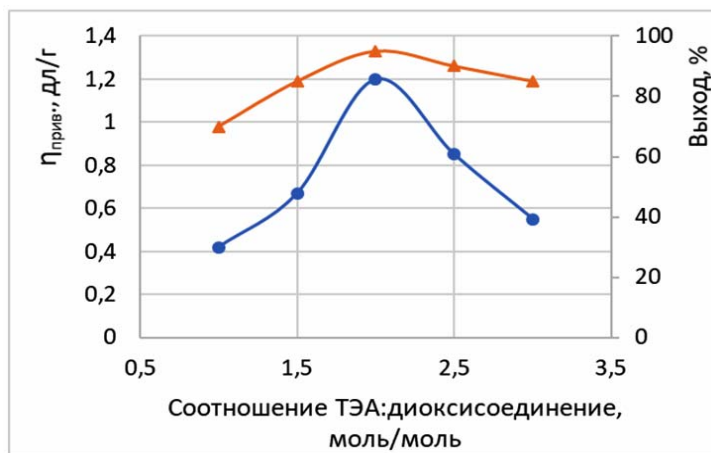
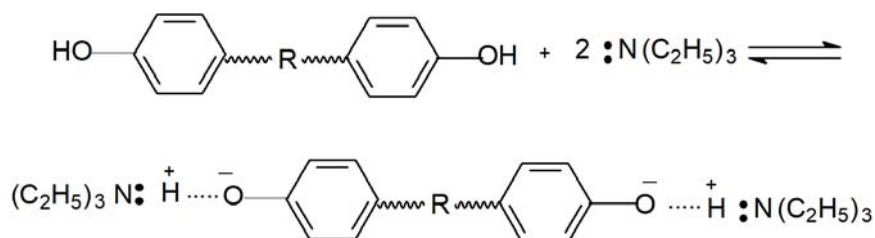


Рис. 5. Зависимость выхода ($\blacktriangle$) и приведенной вязкости ($\bullet$) полиэфирарилата ПЭА-3 от количества катализатора

Найдено, что оптимальным параметром является соотношение 2 моля катализатора (ТЭА) на 1 моль дигидроксидсодержащего мономера (рис. 5). Даже незначительное отклонение от указанного соотношения триэтиламина и бисфенола приводит к резкому понижению выхода и вязкости конечного продукта. Причем, недостаток ТЭА по отношению к диоксисоединению в большей степени влияет на вязкость, чем избыток. Результаты исследования показывают, что кислотность гидроксилсодержащего компонента (ДДЕ-С-2 и ДДЕ-ТБС-2) в условиях низкотемпературной поликонденсации достаточная для образования комплекса с третичным амином и протекания процесса по основному катализу:



Установлено, что во всех кинетических исследованиях (зависимость приведенной вязкости и выхода от параметра X) изменение функции X в большей степени отражается на значение приведенной вязкости и в меньшей степени на выход полимера.

Методами элементного анализа и спектроскопии подтверждено получение полимеров предполагаемого строения. На ИК-спектрах полимеров обнаружены полосы поглощения, характерные дихлорэтиленовым группам, ароматическим кольцам, -C-Br группе ($980; 690; 500-600 \text{ см}^{-1}$), а также сложноэфирным связям ($1200-1250 \text{ см}^{-1}$ $1735-1740$ и 1750 см^{-1}), гидроксидных групп ($3300-3600 \text{ см}^{-1}$) в структуре полиарилата не обнаружено.

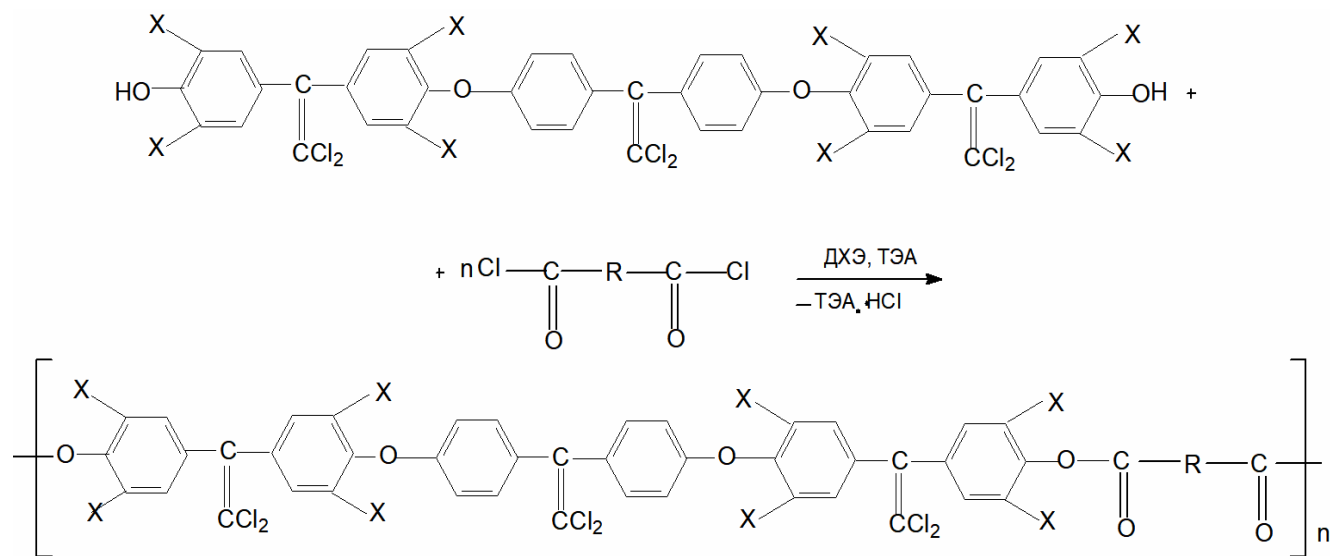
Используя найденные условия синтеза получены следующие ряды полиэфиров:

1 – полиэфирарилаты на основе мономера ДДЕ-С-2 с дихлорангидридами фталевых кислот, как в отдельности, так и их смеси в равных количествах, а также с дихлорангидридом 1,1-ди(4-карбоксифенил)-2,2-дихлорэтена;

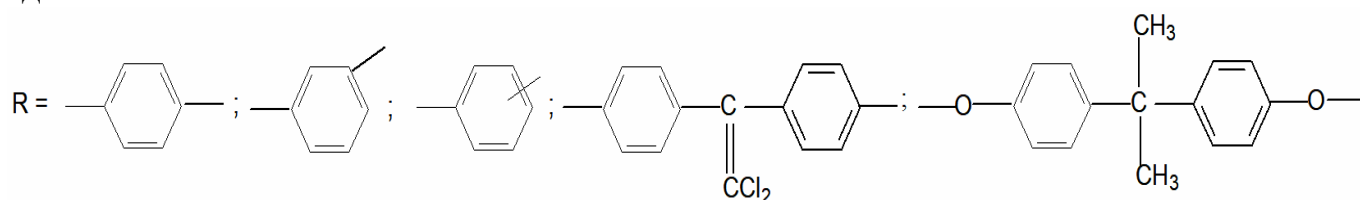
2 – полиэфирарилаты на основе мономера ДДЕ-ТБС-2 с дихлорангидридами фталевых кислот, как в отдельности, так и их смеси в равных количествах, а также с дихлорангидридом 1,1-ди(4-карбоксифенил)-2,2-дихлорэтена;

3 – полиэфиркарбонаты на основе мономеров ДДЕ-С-2 и ДДЕ-ТБС-2 с бис-хлорформиаом бисфенола А.

Схема получения полиэфиров на основе мономеров ДДЕ-С-2 и ДДЕ-ТБС-2:



где:



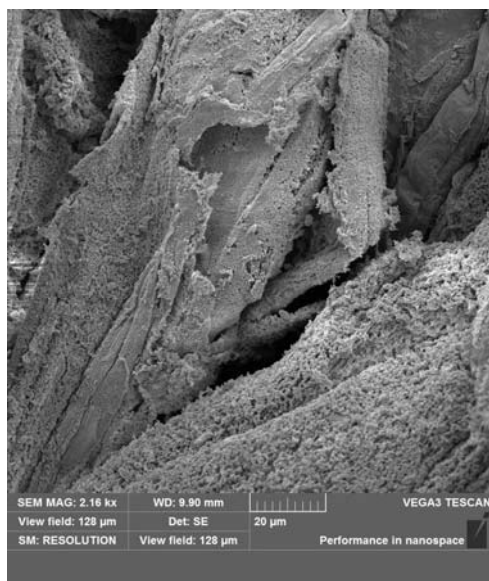
X=H в случае использования мономера ДДЕ-С-2; X=Br в случае использования мономера ДДЕ-ТБС-2.

Состав и обозначение синтезированных полиэфиров представлены в табл. 3.
Таблица 3

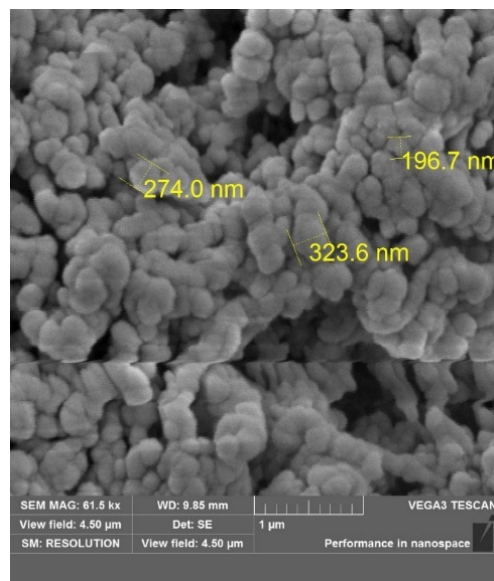
Состав и обозначение полиэфиров

Элементарное звено полиэфира	Обозначение
	ПЭА-1
	ПЭА-2
	ПЭА-3
	ПЭА-4
	ПЭА-5
	ПЭА-6
	ПЭА-7
	ПЭА-8
	ПЭК-1
	ПЭК-2

Получение полиэфиров заданного строения подтверждены результатами ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного, элементного и флюоресцентного анализов (рис. 6, 7). Рентгенофлюоресцентный анализ подтвердил наличие атомов хлора и брома в синтезированных полиэфирах.



а)



б)

Рис. 6. Микрофотографии СЭМ для ПЭА-3:

а) срез пленочного образца; б) волокна

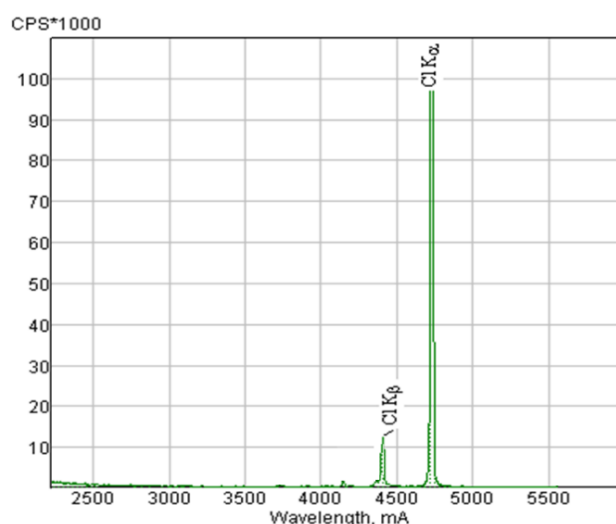
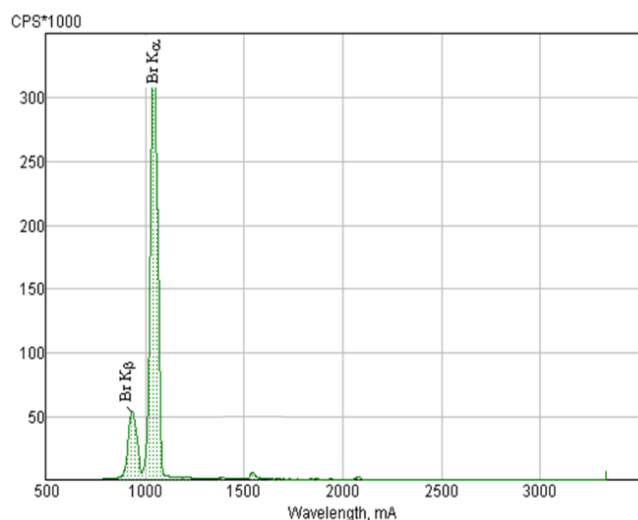


Рис. 7. Рентгенофлюоресцентный анализ ПЭА-5

В зависимости от соотношения концентрации раствора к количеству осадителя полиэфиры представляют собой белые или с желтоватым оттенком волокна различных размеров. В качестве осадителя использован изопропиловый спирт. Все образцы из раствора в хлороформе дают прочные пленки.

Полиэфирарилаты и полиэфиркарбонаты получены с количественным выходом (больше 90 %) и высокими вязкостными показателями ($\eta_{\text{пр.}} = 0,6\text{--}1,3$ дл/г). Для изучения основных характеристик и сравнения свойств выбраны составы с одинаковыми или сравнимыми вязкостями ($\eta_{\text{пр.}} = 0,9\text{--}1,0$ дл/г).

Во многих органических хлорированных растворителях (метиленхлорид, хлороформ, 1,2-дихлорэтан, тетрахлорэтан) синтезированные полиэфирарилаты и полиэфиркарбонаты проявляют хорошую растворимость (табл. 4).

Таблица 4

Растворимость полиарилатов и поликарбонатов
в различных растворителях

Растворимость (20 °С)	ПЭА-1	ПЭА-2	ПЭА-3	ПЭА-4	ПЭА-5	ПЭА-6	ПЭА-7	ПЭА-8	ПЭК-1	ПЭК-2
Ацетон	Н	Н	Н	НБ	НБ	НБ	НБ	НБ	НБ	НБ
Хлороформ	НБ	Р	Р	Р	НР	Р	Р	Р	Р	Р
1,2-ДХЭ	НБ	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
Этанол	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	НБ	Н	Н
Изопропанол	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	НБ	Н	Н
МХ	НБ	Р	Р	Р	НР	Р	Р	Р	Р	Р
ДМСО	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
ТХЭ	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	НБ	Н	Н
CCl ₄	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	НБ	Н	Н

Водопоглощение (рис. 8) полиэфиров на основе мономера ДДЕ-С-2 и различных кислотных компонентов за сутки не превышает 0,3–0,5 %, тогда как водопоглощение соответствующих полиэфиров на основе мономера ДДЕ-ТБС-2 составляет 1,2–1,5 %. Наименьшей водопоглощающей способностью обладает полиэфирарилат на основе ДДЕ-С-2 и дихлорангидрида терефталевой кислоты, наибольшей – полиэфиркарбонат на основе ДДЕ-ТБС-2 и бисхлорформиата бисфенола А.

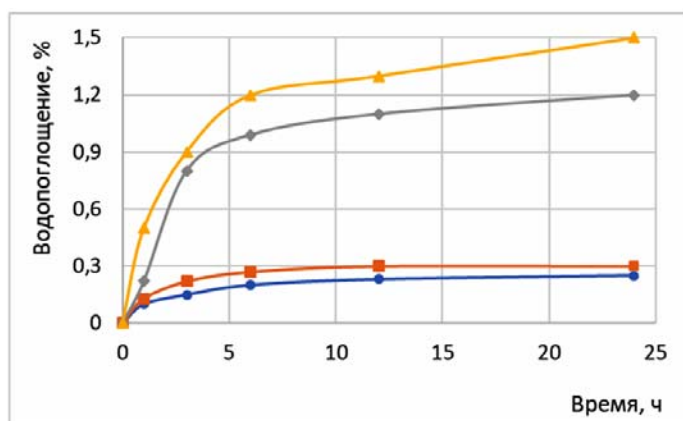


Рис. 8. Водопоглощение полиэфиров: ПЭА-1(●); ПЭА-4 (■); ПЭА-7 (◆); ПЭК-2 (▲)

Полученные полимеры стойки в растворах серной кислоты различной концентрации (рис. 9). При этом данная характеристика полимеров существенно не зависит от состава и строения последних. Следует отметить, что падения массы не наблюдается в течение 10 суток и максимальное изменение массы не превышает 0,7 %. Это говорит о том, что при данных условиях процесса деструкции не наблюдается.

Полиэфиркарбонаты менее устойчивы к концентрированным растворам щелочей, чем полиэфирарилаты. Анализ полученных данных позволяет утверждать, что полиэфирарилаты, содержащие арилатные группы более устойчивы к гидролизу, чем соответствующие полиэфирарилаты, содержащие карбонатные группы.

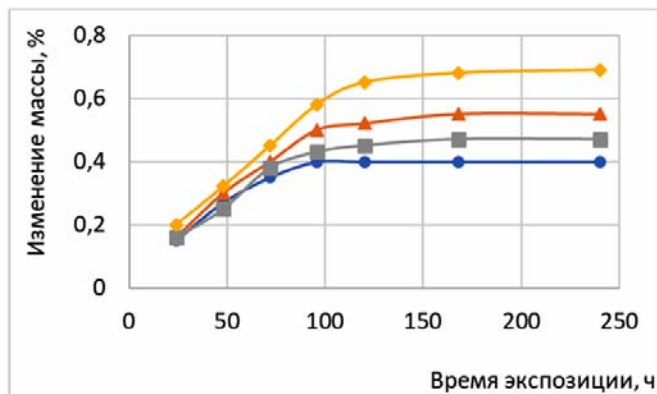


Рис. 9. Изменение массы полимеров от времени экспозиции в серной кислоте (30 %-ный раствор): ПЭА-1 (●); ПЭА-7 (▲); ПЭА-8 (■); ПЭК-2 (◆)

Исследования показали, что в 40 %-ном растворе NaOH полиэфиркарбонаты как на основе ДДЕ-С-2, так и ДДЕ-ТБС-2 омыляются с выделением исходных мономеров. В течение 240 часов экспозиции омыление ПЭК-1 составляет 55 %, а ПЭК-2–45 %.

Для полиэфиров, содержащих карбонатные группы, рассчитана скорость распада, согласно уравнению:

$$W = \frac{\Delta m}{\Delta t \cdot S},$$

где Δm – приращение массы образца, кг; Δt – время выдержки образца в агрессивной среде, час; S – площадь поверхности пленочного образца, м².

Результаты исследования свидетельствуют о том, что деструктивный процесс (омыление) для полученных полимеров в концентрированном растворе щелочи (40 %-ном NaOH) проходит во времени с различной скоростью. Гидролиз поликарбоната на основе бисфенола А протекает с постоянной и высокой скоростью и полное омыление завершается уже за 100–120 часов (рис. 10).

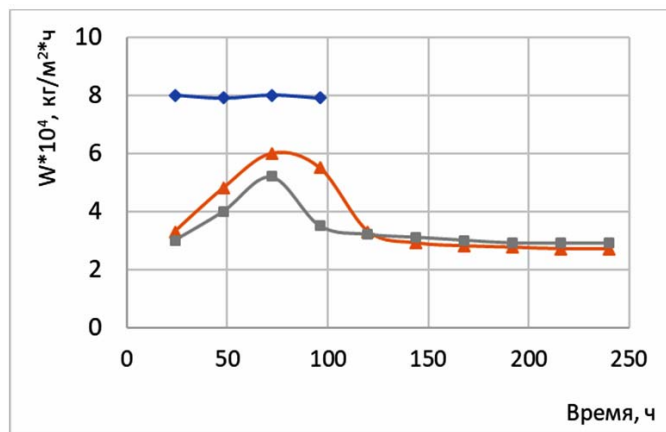


Рис. 10. Временная зависимость скорости гидролиза полимеров в концентрированном растворе NaOH: ПК (◆); ПЭК-1 (■); ПЭК-2 (▲)

Термостойкость (в атмосфере воздуха) синтезированных полиэфиров изучалось методом термогравиметрического анализа при постоянной скорости подъема температуры 5 °С в минуту. Для надежности интерпретации данных при исследовании основных термических и физико-механических показателей выбраны образцы с близкими значениями приведенной вязкости.

Результаты основных исследований синтезированных полиэфирарилатов и полиэфиркарбонатов представлены в табл. 5.

Таблица 5

Некоторые термические свойства полимеров

Полиэфир	η , дл/г	Выход, %	T_c , °C	Потеря массы, °C		
				2 %	10 %	50 %
ПЭА-1	0,85	95	205	410	465	590
ПЭА-2	0,90	97	185	400	435	570
ПЭА-3	0,78	95	200	405	448	582
ПЭА-4	0,70	96	235	420	450	590
ПЭА-5	0,89	97	215	405	485	580
ПЭА-6	0,72	95	205	398	432	585
ПЭА-7	0,85	94	210	400	425	575
ПЭА-8	0,88	98	245	410	450	585
ПЭК-1	0,95	95	195	395	480	550
ПЭК-2	0,92	96	205	387	470	580

Полученные полимеры являются термостойкими, чему свидетельствует начало термодеструкции при 400 °C и выше, а 2 %-ная потеря массы наблюдается при 420 °C и выше. Интенсивно полимеры начинают разлагаться в температурном интервале 550–570 °C. Найденные значения температуры стеклования для синтезированных полиэфиров представлены в табл. 5.

В качестве показателя горючести для синтезированных полиэфиров выбран кислородный индекс (табл. 6).

Таблица 6

Зависимость кислородного индекса полиэфиров от содержания галогенов

Полиэфиры	Содержание Cl, % масс	Содержание Br, % масс	КИ вычисл., %	КИ найд., %
ПЭА-1	22,69	—	35,75	37,0
ПЭА-4	25,59	—	41,7	41,0
ПЭА-5	13,56	40,75	—	57,5
ПЭА-8	12,75	38,31	—	51,0
ПЭК-1	19,28	—	35,75	33,5
ПЭК-2	12,26	36,85	—	47,5

Как и следовало ожидать, наличие атомов брома и хлора в макромолекулах полиэфиров придают высокую огнестойкость.

Для ряда составов полиэфиров изучены некоторые физико-механические характеристики (табл. 7).

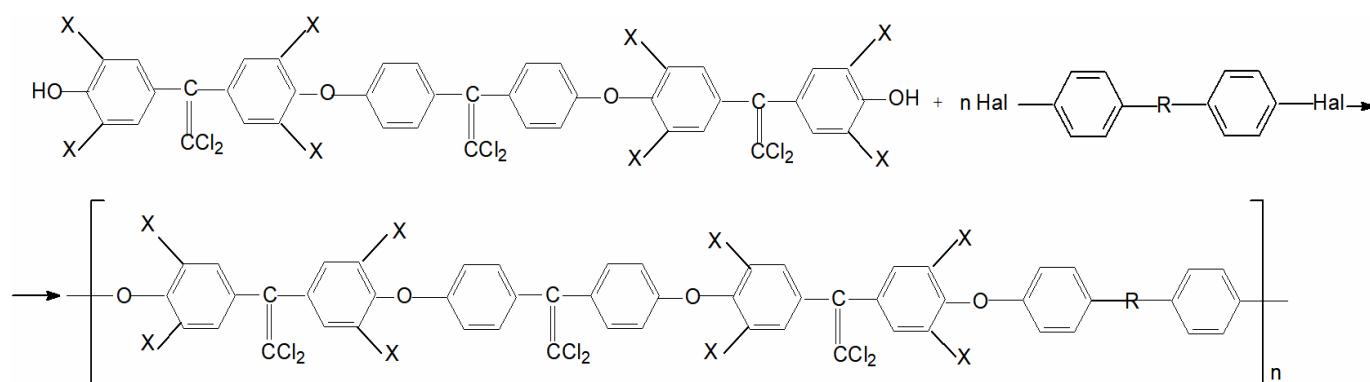
Механические свойства полиэфиров

Полиэфиры	σ_p , МПа	$\sigma_{усл.}$, МПа	ϵ_p , %	$E_{раст.}$, ГПа	$E_{изгиб}$, ГПа
ПЭА-3	95	85	20	3,1	3,5
ПЭА-4	115	105	15	3,3	3,6
ПЭА-7	105	97	30	3,4	3,8
ПЭА-8	117	108	15	3,5	3,8
ПЭК-2	95	90	55	3,2	3,5

3. Синтез и свойства полиариленэфирсульфонов и полиариленэфиркетонов на основе мономеров ДДЕ-С-2 и ДДЕ-ТБС-2 методом высокотемпературной поликонденсации

Методом высокотемпературной поликонденсации в среде высококипящих диполярных растворителей методом нуклеофильного замещения получены полиэфирсульфоны и полиэфиркетоны сочетанием новых олигомеров с некоторыми дигалогенидами, как 4,4'-дихлордифенилсульфон и/или с 4,4'-дифтордифенилкетон.

Синтез полиариленэфирсульфонов и полиариленэфиркетонов на основе мономеров ДДЕ-С-2 и ДДЕ-ТБС-2 можно представить следующей общей схемой:



где X=H в случае использования мономера ДДЕ-С-2;

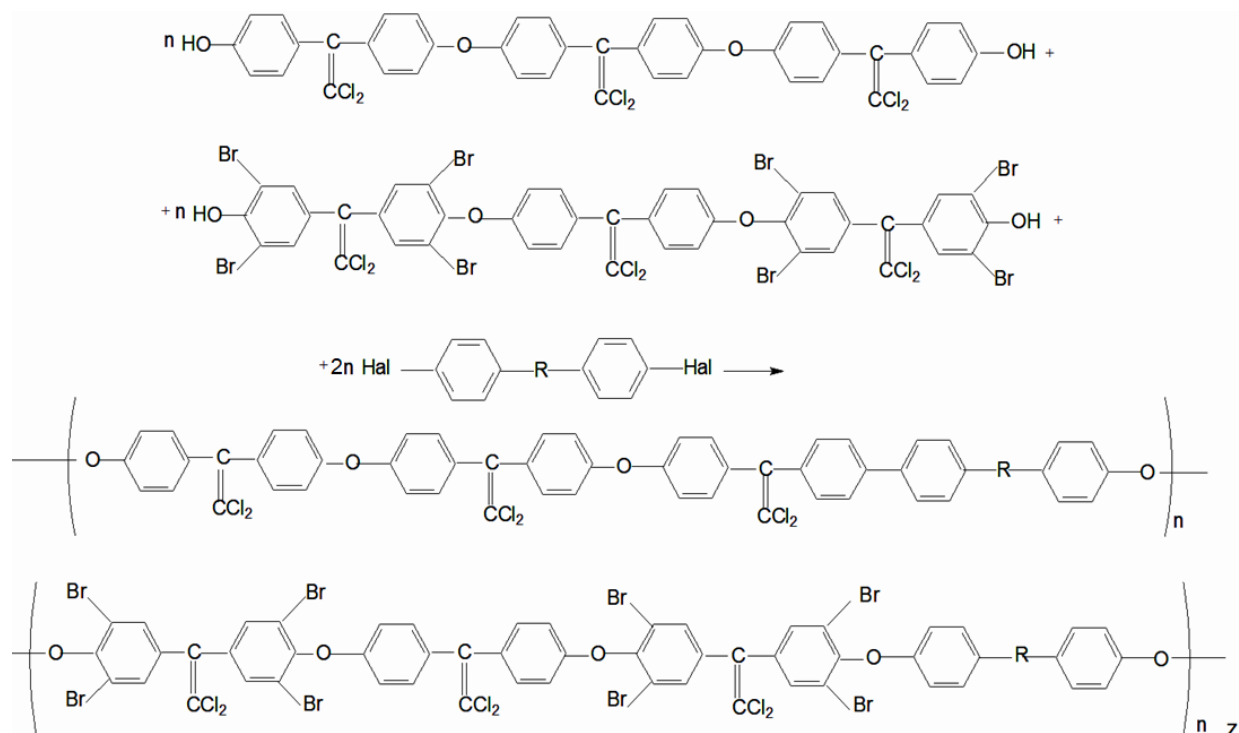
X=Br в случае использования мономера ДДЕ-ТБС-2;

R= -SO₂- и Hal = Cl в случае получения полиариленэфирсульфонов (ПАЭС);

R= -CO₂- и Hal = F в случае получения полиариленэфиркетонов (ПАЭК).

Синтез данных полиариленэфирсульфонов, полиариленэфиркетонов и сополимеров проводили методом высокотемпературной поликонденсации в N,N-диметилацетамиде при разовой загрузке всех основных компонентов или в диметилсульфоксиде в два этапа. В первом случае после загрузки всех компонентов температуру реакции поднимали до температуры кипения растворителя и синтез полимера осуществляли в течение 5–6 часов и постоянном отгоне азеотропной смеси хлорбензол:вода. В качестве щелочного агента использовали K₂CO₃. Исследования показали, что как в первом, так и при втором способах процесс синтеза приводит к образованию полимеров с достаточно высоким показателем приведенной вязкости ($\eta_{прив.} = 0,5–0,8$ дл/г).

Синтезировано четыре новых полиэфира: ПАЭС на основе мономера ДДЕ-С-2 (ПАЭС-1), ПЭС на основе мономера ДДЕ-ТБС-2 (ПАЭС-2), ПЭК на основе мономера ДДЕ-С-2 (ПАЭК-1), ПЭК на основе мономера ДДЕ-С-2 (ПАЭК-2). Аналогично получали сополиариленэфирсульфоны и сополиариленэфиркетоны на основе смеси данных мономеров:



где R = -SO₂- и Hal = Cl в случае получения сополиэфирсульфона (со-ПАЭС);
R = -CO₂- и Hal = F в случае получения сополиэфиркетона (со-ПАЭК).

В табл. 8 представлены элементарные звенья и условные обозначения синтезированных полиариленэфирсульфонов, полиариленэфиркетонов, сополиариленэфирсульфонов, и сополиариленэфиркетонов.

Полученные полимеры незначительно набухают в концентрированных растворах HCl и H₂SO₄. В целом, все полимеры показали высокую стойкость как в кислотах, так и в щелочах.

Все образцы ПАЭС, ПАЭК, со-ПАЭС и со-ПАЭК обладают высокой термоокислительной стойкостью (табл. 9). Так, например, температуры начала деструкции для всех составов находятся в пределах 400-415 °С, потеря 50 %-ной массы у полимеров наблюдается при температурах выше 550 °С.

Данные полимеры обладают хорошей теплостойкостью. Значения температуры стеклования данных полимеров выше, чем у промышленных полисульфона, полиэфирсульфона и полиэфирэфиркетона.

Наличие в структурах полиэфиров различных атомов и групп определяет пластичность, эластичность и гибкость макроцепи, термо- и огнестойкость, высокую деформационно-прочностную характеристику материалов. Учет этих особенностей позволит создать спектр материалов с заранее заданными свойствами.

В табл. 10 представлены свойства некоторых наиболее оптимальных составов полученных полиэфиров в сравнении с широко известными промышленно выпускаемыми полиэфирами.

Таблица 8

Элементарные звенья полиариленэфирсульфонов,
полиариленэфиркетонов, сополимеров и их обозначение

Звенья полиариленэфирсульфонов и полиариленэфиркетонов		Обозначение
		ПАЭС-1
		ПАЭС-2
		ПАЭК-1
		ПАЭК-2
		Со-ПАЭС
		Со-ПАЭК

Таблица 9

Данные термогравиметрического анализа и значения
кислородного индекса полиэфиров

Полиэфир	T _c , °C	Потеря массы, °C			Содержание атомов галогена, % масс.		КИ, %
		2 %	10 %	50 %	Cl	Br	
ПАЭС-1	207	415	485	555	20,82	—	39,0
ПАЭС-2	215	405	460	585	12,87	38,68	52,5
ПАЭК-1	185	410	475	560	21,59	—	38,5
ПАЭК-2	192	400	460	575	13,16	39,54	49,0
Со-ПАЭС	205	405	480	560	16,30	24,49	43,0
Со-ПАЭК	210	400	475	570	16,53	24,83	42,0

Некоторые технологические свойства полиэфиров

Показатели	ПЭА-3	ПЭА-7	Со-ПАЭС	Промышленные полиэферы		
				ПК	ПАР	ПСн
$T_c, ^\circ\text{C}$ (ДСК)	205	210	205	149	—	—
$T_c, ^\circ\text{C}$ (ТМА)	—	—	—	150	175	180
$T_{2\%}$ (Термостойкость)	410	400	405	360	380	400
σ_p , МПа	95	105	—	56	65	71
ε_p , %	20	30	—	130	40	100
E , ГПа	3,1	3,4	—	1,2	—	2,5
A_p , с надрезом кДж/м ²	3,0	2,5	3,5	19,2	25	3,0
КИ, %	35,0	51,0	43,0	27	36	—

Примечание: свойства поликарбоната бисфенола А (ПК), полиарилата ДВ (ПАР) и полисульфона (ПСн) даны для сравнения.

Как видно из таблицы, синтезированные полимеры не уступают промышленным полимерным материалам, а по ряду основных физико-механических, теплофизических и других свойств существенно превосходят.

ВЫВОДЫ

1. Впервые методом акцепторно-каталитической поликонденсации синтезированы ароматические полиэферы различного состава и строения на основе новых мономеров, содержащих дихлорэтиленовые группы и атомы галогенов. С учетом механизма общего основного катализа при ацилировании бисфенолов хлорангидридами карбоновых кислот в растворе в присутствии третичных аминов проведены кинетические исследования, установлены оптимальные условия синтеза и изучены их основные физико-химические свойства.

2. Показана возможность получения различных полиэфирсульфонов, полиэфиркетонов и сополимеров, содержащих сульфоновые и кето-группы, высокотемпературной поликонденсацией, используя новые галогенсодержащие мономеры. Найдены оптимальные условия проведения синтеза с учетом особенностей строения новых мономеров.

3. С использованием различных методов анализа (элементного, ИК-спектроскопии, термогравиметрического, флуоресцентного, вискозиметрического, дифференциальной сканирующей калориметрии, рентгеноструктурного) идентифицированы синтезированные мономеры, полиэферы и со-полиэферы, определены их основные физико-химические, механические и термические свойства.

4. Установлено, что синтезированные полиэферы отличаются хорошей растворимостью в хлорированных углеводородах, образуют прочные, прозрачные пленки. Показано, что увеличение содержания дихлорэтиленовых групп и атомов брома существенно повышает растворимость, деформационно-прочностные характеристики и огнестойкость полиэфиров. Значения разрывной прочности в зависимости от состава и строения составляет 95–117 МПа, относительное удлинение – 15–55 %, а кислородный индекс – 55–57 %.

5. Комплекс физико-механических свойств синтезированных ароматических полиэфиров, экономичность и эффективность разработанных способов синтеза в рамках низкотемпературной и высокотемпературной поликонденсации, легкость их переработки позволяют отнести последние к промышленно перспективным полимерным материалам.

Список основных публикации по теме диссертационной работы

Статьи в ведущих рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК Министерства науки и высшего образования РФ

1. Инаркиева, З.И. Конденсационные мономеры на основе хлорала / З.И. Инаркиева, З.Х. Султыгова, А.Х. Саламов, **М.М. Парчиева**, М. А. Ялхороева, Р.Ч. Бажева, А.М. Хараев // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2018. – Т. 8, № 1. – С. 39–42.
2. Хараев, А.М. Ароматические полиэфирсульфоны с улучшенными физико-механическими показателями / А.М. Хараев, Р.Ч. Бажева, **М.М. Парчиева**, М.А. Ялхороева, З.И. Инаркиева, А.А. Конгапшев // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2020. – № 11. – С. 44–48.
3. Ялхороева, М.М. Ароматические полиэфирсульфоны с улучшенными эксплуатационными характеристиками / М.А. Ялхороева, **М.М. Парчиева**, А. А. Конгапшев, З.И. Инаркиева, Е.Б. Барокова, Р.Ч. Бажева, А.М. Хараев // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2020. – Т. 10, № 3. – С. 56–59.
4. **Парчиева, М.М.** Синтез ароматических полиэфирсульфонов блочного строения / **М.М. Парчиева**, М.А. Ялхороева, Р.Ч. Бажева З.И. Инаркиева, Е.Б. Барокова, А.М. Хараев // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2020. – Т. 10, № 3. – С. 42–45.
5. Хараев, А.М. Галогенсодержащие ароматические сополиариленэфиркетоны / А.М. Хараев, Р.Ч. Бажева, **М.М. Парчиева**, М.А. Ялхороева, З.И. Инаркиева, З.Л. Бесланеева, Р.А. Хараева // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2023. – Т. 13, № 3. – С. 110–115.
6. Хараев, А.М. Галогенсодержащие со-полиариленэфиркетоны / А.М. Хараев, Р.Ч. Бажева, **М.М. Парчиева**, З.И. Инаркиева, З.Л. Бесланеева, Д.А. Карданова // Клеи. Герметики. Технологии. – 2024. – № 4. – С. 31–36.
7. Хараев, А.М. Синтез и свойства галогенсодержащих ненасыщенных полиариленэфиров / А.М. Хараев, Р.Ч. Бажева, Д.А. Алакаева, М.А. Ялхороева, **М.М. Парчиева**, Э.А. Бажева // Пластические массы. – 2025. – № 1. – С. 17–20.

Статьи в рецензируемых научных журналах, включенных в базы данных Web of Science и Scopus

8. Sultigova, Z. Synthesis of aromatic polyethersulfones / Z. Sultigova, Z. Inarkieva, **M. Parchieva**, A. Kharaev, R. Bazheva // Key Engineering Materials. – 2020. – Vol. 869 KEM. – P. 15–20.
9. Sultigova, Z. Halogen-containing fire resistant copolyesters / Z. Sultigova, Z. Inarkieva, **M. Parchieva**, A. Kharaev, R. Bazheva // Key Engineering Materials. – 2021. – Vol. 899 KEM. – P. 17–23.
10. Kharaev, A. M. Aromatic Copolyetheretherketones / A.M. Kharaev, R.Ch. Bazheva, Z.I. Inarkieva, **M.M. Parchieva**, R. A. Kharaeva, and Z. L. Beslaneeva // Polymer Science, Series D. – 2024. – Vol. 17, № 2. – P. 392–396.

Публикации в других изданиях

11. **Парчиева, М.М.** Синтез ароматических полиэфирсульфонов / **М.М. Парчиева**, М.А. Ялхороева, З. Х. Султыгова, З.И. Инаркиева, Р.Ч. Бажева, А. М. Хараев, А.А. Конгапшев // Новые полимерные композиционные материалы: материалы XVI Междунар. научно-практ. конф. – Нальчик, 2020. – С. 361–364.

12. Бажева, Р.Ч. Ароматические сополиэфирсульфоны. Синтез и свойства / Р.Ч. Бажева, М.А. Ялхороева, **М.М. Парчиева**, З.И. Инаркиева // Актуальные проблемы естественных наук: материалы Всерос. научно-практич. конф. с междунар. участием – Грозный-Махачкала: Чеченский государственный педагогический университет; АЛЕФ, 2020. – С. 184–189.

13. **Парчиева, М.М.** Огнестойкие полиэфиры / **М.М. Парчиева**, З.И. Инаркиева, Р.Ч. Бажева // Актуальные вопросы технических и естественных наук: сборник научных трудов, приуроченный к году науки и технологий. Ч. 2. – Нальчик: КБГУ, 2021. – С. 99–103.

14. **Парчиева, М.М.** Исследование концентрационной зависимости синтеза ненасыщенных полиэфиров методом акцепторно-каталитической поликонденсации / **М.М. Парчиева**, З.И. Инаркиева, М.А. Ялхороева, З.Л. Бесланеева, А.А. Бажев, Р.Ч. Бажева // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения: материалы. XVII Междунар. научно-практич. конфер. – Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 2021. – С. 262.

15. **Парчиева, М.М.** Некоторые свойства галогенсодержащих ароматических полиэфиров / **М.М. Парчиева**, М.А. Ялхороева, З.И. Инаркиева, Д.А. Карданова, Р.Ч. Бажева, А.М. Хараев // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения: материалы XIX Междунар. научно-практ. конф. – Нальчик: Принт Центр, 2023. – С. 312.

16. **Парчиева, М.М.** Огнестойкие ароматические полиэфирарилаты / **М.М. Парчиева**, М.А. Ялхороева, Р.Ч. Бажева, А.М. Хараев, З.И. Инаркиева // Полимерные материалы пониженной горючести: сборник материалы XI Междунар. конфер. – Волгоград, 2023. – С. 174–176.

17. **Парчиева М.М.** Синтез огнестойких полиэфиркетонов / **М.М. Парчиева**, З.И. Инаркиева, К.Н. Коломыльцева, А.М. Хараев, Р.Ч. Бажева // XII Междунар. научн. конф. «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения». – Иваново, 2023. – С. 174.

18. Kharaev, A.M. Temperature and phase transitions in copolyarylene ether Ketones based on hydroquinone / A.M. Kharaev, R.Ch. Bazheva, D.A. Alakaeva, **M.M. Parchieva**, M.A. Yalkhoroeva, Z.I. Inarkieva // XXIV International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia RCCT-2024. Book Of Abstracts. – Ivanovo, 2024. – P.319.

Патенты на изобретение РФ

19. Патент № 2752775 С1 РФ, МПК C08G 75/20, C08G 65/40, C08G 75/23. Ароматические сополиэфирсульфоны: № 2020138018: заявл. 19.11.2020: опубл. 03.08.2021 / А.М. Хараев, Р.Ч. Бажева, З.И. Инаркиева, **М.М. Парчиева**, М.А. Ялхороева.

20. Патент № 2752626 С1 РФ, МПК C07C 43/02, C07C 43/285, C07C 43/29. Ароматические полиэфиры: № 2020110165: заявл. 10.03.2020: опубл. 29.07.2021 / А.М. Хараев, Р.Ч. Бажева, З.И. Инаркиева, **М.М. Парчиева**, М.А. Ялхороева, А.А. Конгапшев.

21. Патент № 2831650 С1 Российская Федерация, МПК C08G 65/40, C08G 63/682. Галогенсодержащие сополиариленэфиркетоны: № 2023130660: заявл. 24.11.2023: опубл. 11.12.2024 / А.М. Хараев, Р.Ч. Бажева, М.А. Ялхороева, **М.М. Парчиева**, З.И. Инаркиева.

22. Патент № 2832928 С1 Российская Федерация, МПК C08G 65/40, C08G 63/682. Огнестойкие сополиариленэфиркетоны: заявл. 11.12.2023: опубл. 10.01.2025 / А.М. Хараев, Р.Ч. Бажева, **М.М. Парчиева**, З.Л. Бесланеева, З.И. Инаркиева, М.А. Ялхороева.