

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФГБОУ ВО «КАБАРДИНО-БАЛКАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ им. Х.М. БЕРБЕКОВА»
Кафедра органической химии и высокомолекулярных соединений

На правах рукописи

ПАРЧИЕВА МАРЬЯМ МАГОМЕДОВНА

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ С ДИХЛОР-
ЭТИЛЕНОВЫМИ ГРУППАМИ**

Специальность 1.4.7. Высокомолекулярные соединения

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, доцент
Бажева Рима Чамаловна

Нальчик-2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	13
1.1. Ароматические полиэфиры. Синтез и свойства	13
1.2. Сополимеры, блок-сополимеры и композиты на основе ароматических полиэфиров	34
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	56
2.1. Методики очистки исходных веществ	56
2.2. Методики синтеза мономеров и полимеров	58
2.2.1. Методика синтеза мономера 1,1-ди-4[4' {1'1''-диоксиди-фенил-2'2''-дихлор)этенил} феноксифенил]-2,2-дихлорэтена (ДДЕ-С-2)	58
2.2.2. Методика синтеза мономера 1,1-ди-4[4' {1'1''-диоксидифенил-2'2''-дихлор) 4''-гидрокси-3'',5''-дибромэтенил} феноксифенил]-2,2-дихлорэтена (ДДЕ-ТБС-2)	58
2.2.3. Методика синтеза полиэфирарилатов на основе мономера ДДЕ-С-2 и дихлорангидридов фталевых кислот	59
2.2.4. Методика синтеза полиэфиркарбоната на основе мономера ДДЕ-С-2 и бисхлорформиата бисфенола А	60
2.2.5. Методика синтеза полиэфирсульфона на основе мономера ДДЕ-С-2 и 4,4'-дихлордифенилсульфона	60
2.2.6. Методика синтеза полиэфирарилатов на основе ДДЕ-ТБС-2 и дихлорангидридов фталевых кислот	61
2.2.7. Методика синтез полиэфиркарбоната на основе мономера ДДЕ-ТБС-2 и бисхлорформиата бисфенола А	62

2.2.8. Методика синтеза полиэфирсульфона на основе мономера ДДЕ-ТБС-2 и 4,4'-дихлордифенилсульфона	62
2.2.9. Методика синтеза полиэфирсульфона на основе смеси мономеров ДДЕ-С-2 и ДДЕ-ТБС-2 и 4,4'-дихлордифенилсульфона в N,N-диметилацетамиде	63
2.2.10. Методика синтеза полиэфирсульфона на основе смеси мономеров ДДЕ-С-2 и ДДЕ-ТБС-2 и 4,4'-дихлордифенилсульфона в диметилсульфоксиде	64
2.3. Методики инструментальных исследований мономеров, олигомеров и полимеров	65
ГЛАВА 3. ПОЛУЧЕНИЕ И ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОНОМЕРОВ И АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ	68
3.1. 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	68
3.2. Синтез и основные свойства полиэфиров на основе мономеров ДДЕ-С-2 и ДДЕ-ТБС-2 методом акцепторно-каталитической поликонденсации	74
3.3. Синтез и основные свойства полиариленэфирсульфонов и полиариленэфиркетонов на основе мономеров ДДЕ-С-2 и ДДЕ-ТБС-2 методом высокотемпературной поликонденсации	101
ВЫВОДЫ	112
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	114

ПЕРЕЧЕНЬ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

ДДЕ-С-2	1,1-ди-4[4' {1'1''-диоксифенил-2'2''-дихлор)этенил} фенок- сифенил]-2,2-дихлорэтен
ДДЕ-ТБС-2	1,1-ди-4[4' {1'1''-диоксифенил-2'2''-дихлор)4''-гидрокси- 3'',5''-дибром-этенил} феноксифенил]-2,2-дихлорэтен
ОС	олигосульфон
ОК	олигокетон
ХАЭТИК	хлорангидрид 1,1-бис(4-карбоксифенил)-2,2-дихлорэтена
С-2	1,1-бис(4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтен
ТБС-2	1,1-бис(3,5-дибром-4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтен
ДДЕ	1,1-ди(4-хлорфенил)-2,2-дихлорэтен
ДДТ	дихлордифенилтрихлорметилметан
ПЭК	полиэфиркарбонат
БХФА	бихлорформиат бисфенола А
ДМАА	N,N-Диметилацетамид
ДМСО	диметилсульфоксид
ДМФА	N,N-Диметилформамид
ПАР	полиарилат
ПК	поликарбонат
ХБ	хлорбензол
Тл	толуол
$\eta_{\text{прив.}}$	приведенная вязкость
КИ	кислородный индекс
ТЭА	триэтиламин
ПЭА	полиэфирарилат
T_c	температура стеклования
$T_{\text{пл}}$	температура плавления

σ_r	прочность при разрыве
ε_r	относительное удлинение при разрыве
$T_{н.д.}$	температура начала деструкции
$E_{раст}$	модуль упругости при растяжении
ДСК	дифференциальная сканирующая калориметрия
ПАЭС	полиарилэнэфирсульфон
ПАЭК	полиарилэнэфиркетон
ДХДФС	4,4'-дихлордифенилсульфон
ДФДФК	4,4'-дифтордифенилкетон
АДПР	апротонный диполярный растворитель
БСП	блок-сополимер
ТГА	термогравиметрический анализ
ПТР	показатель текучести расплава
СЭМ	сканирующая электронная микроскопия

ВВЕДЕНИЕ

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 сполучения, 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, 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 оптимизации синтеза и свойств ароматических полиэфиров и сополимеров на их основе, также разработка материалов с новыми свойствами остается актуальной задачей.

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 атомы галогена.

Известно, что полимеры с дихлорэтиленовыми $>C=CCl_2$ 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, 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 реакционноспособных 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 данных мономеров 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-дихлорэтенем (мономер ДДЕ-ТБС-2) с концевыми фенольными группами;

- получение новых сложных ароматических полиэфиров на основе синтезированных мономеров методом низкотемпературной поликонденсации по механизму акцепторно-каталитической переэтерификации;

- 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 полиэфиры 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, дюрومتر 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 конференций «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы 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, получено 4 патента на изобретение РФ, 8 работ в материалах международных и всероссийских конференций.

Соответствие паспорту специальности. Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.7 Высокомолекулярные соединения, п. 2 и п.8.

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 и приложение. Общий объем работы составляет 144 страницы, содержит 18 таблиц, 22 рисунка, список цитируемой литературы включает 257 наименований.

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.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Ароматические полиэфиры. Синтез и свойства

Среди сложных ароматических полиэфиров по своей научной и практической значимости важное место занимают полиарилаты, поликарбонаты, полиалкилентерепталаты и их сополимеры.

Первые представители ароматических полиэфиров были получены еще в 19 веке, и с тех пор эта область полимерной химии продолжает развиваться. Данные полиэфиры обладают высокой термостойкостью, тепло-, химической стойкостью и доступностью исходных мономеров.

В данном литературном обзоре будут рассмотрены способы синтеза, свойства и области применения ароматических полиарилатов, поликарбонатов, полисульфонов и сополимеров на их основе. Больше внимание будет уделено химически и физически модифицированным полиэфирам на основе полиарилата, полисульфона, поликарбоната, полиэфиркетона.

Полиарилаты представляют собой продукты поликонденсации между дикарбоновыми кислотами (а также их производными - эфирами и ангидридами) и диолами (или полиолами). Огромный вклад в химию и физику полиарилатов внесли работы сотрудников ИНЭОС РАН [1-3].

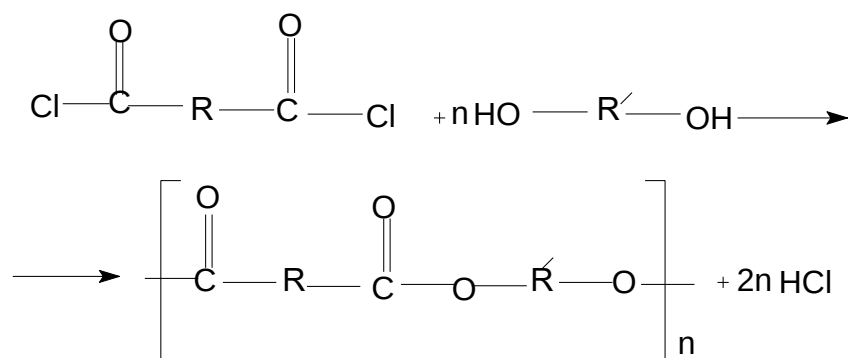
Они обладают комплексом ценных свойств: необычно высокой прочностью и теплостойкостью, малой горючестью, хорошими диэлектрическими свойствами, благодаря чему привлекают к себе повышенное внимание специалистов.

Существуют несколько основных способов получения полиарилатов. Взаимодействием дикарбоновых кислот и двухатомных фенолов; дикарбоновых кислот и солей уксусной кислоты или сложных эфиров уксусной кислоты и двухатомных фенолов; эфиров дикарбоновых кислот и двухатомных фенолов; хлорангидридов дикарбоновых кислот и двухатомных фенолов [1-3]:

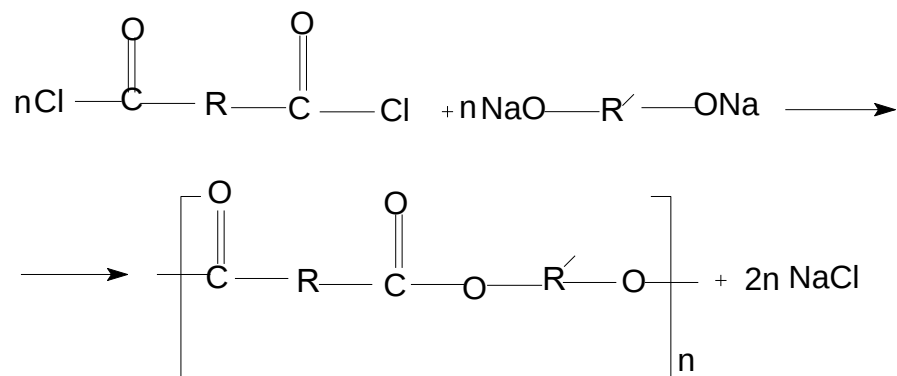
Наибольшее промышленное значение приобрел синтез полиарилатов взаимодействием хлорангидридов дикарбоновых кислот и двухатомных фенолов.

Использование высокореакционноспособных хлорангидридов дикарбоновых кислот позволяет проводить синтез полиарилатов в растворе. Этим методом получают высокоплавкие полиарилаты, поскольку он позволяет проводить поликонденсацию до высокой степени завершенности без разложения образующегося полимера. Данный метод получения полиарилатов осуществляют в нескольких вариантах:

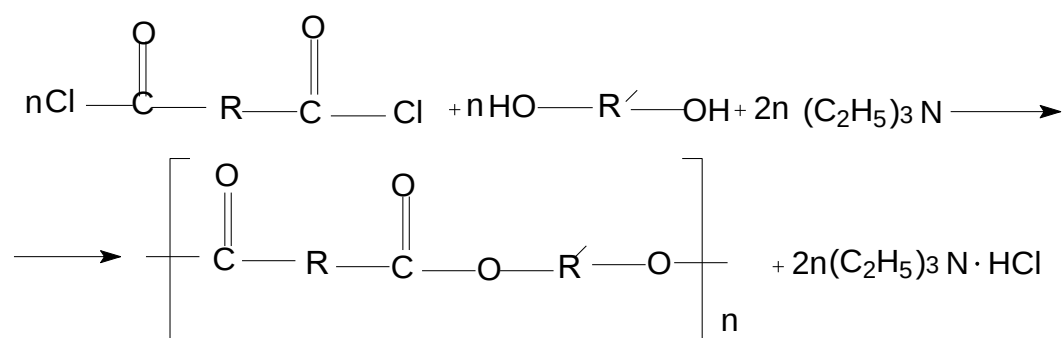
1) при высоких температурах в среде высококипящего растворителя (высокотемпературная поликонденсация в растворе):



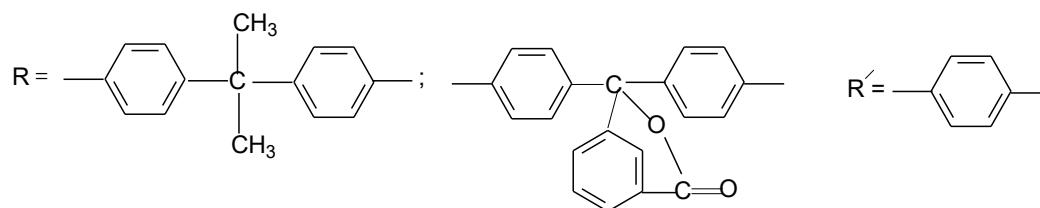
2) межфазная поликонденсация:



3) акцепторно-каталитическая полиэтерификация:



где:



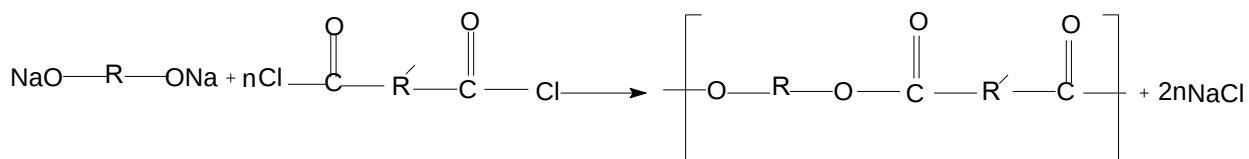
В первом варианте в качестве высококипящего растворителя используют динил, дитолилметан, совол, хлорнафталин. Получены и исследованы свойства полиарилатов на основе таких бисфенолов как 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропан, бис-(4-оксифенил)метан, 2,2-бис(4-гидроксифенил)гексафторпропан, бис-(4-оксифенил)фенилметан, 2,2-бис(4-гидроксифенил)-2-фенилэтан, бис-(4-оксифенил)дифенилметан [1]. Создание «орто-эффекта» за счет введения различного рода заместителей уменьшает скорость реакции [4].

В промышленном масштабе для получения полиарилатов в основном используют два бисфенола 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропан и 4,4'-диоксифталофенон. Данные полиарилаты (ПАР) в России выпускали под марками Д-3, Д-4, Ф-1 и Ф-2, используя следующие способы:

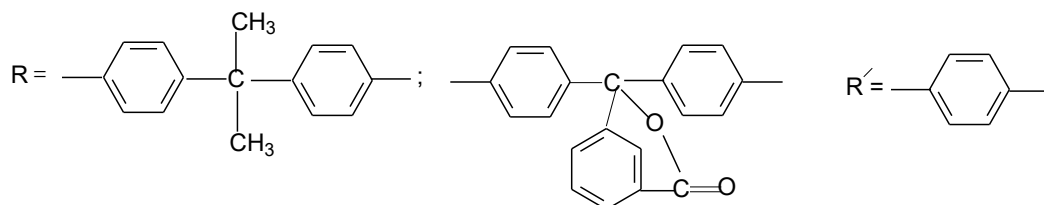
— высокотемпературная поликонденсация в инертном газе с использованием высококипящего растворителя при температуре 180-220 °С:



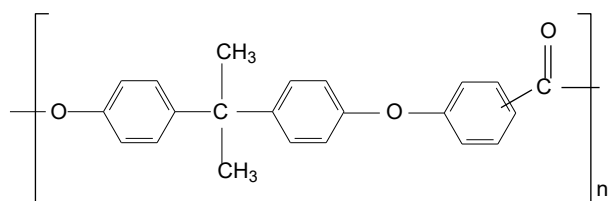
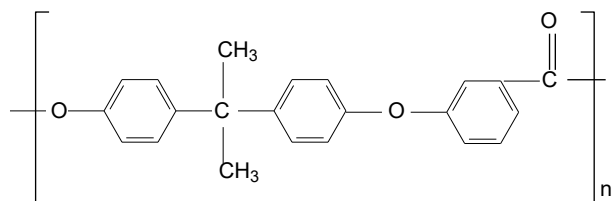
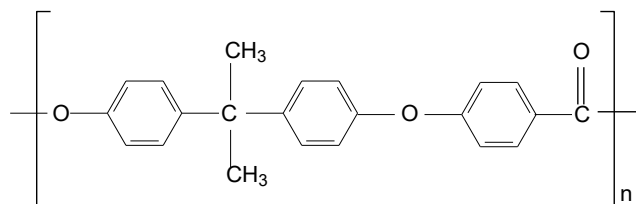
– низкотемпературная (межфазная) поликонденсация при комнатной температуре с использованием низкокипящих растворителей:

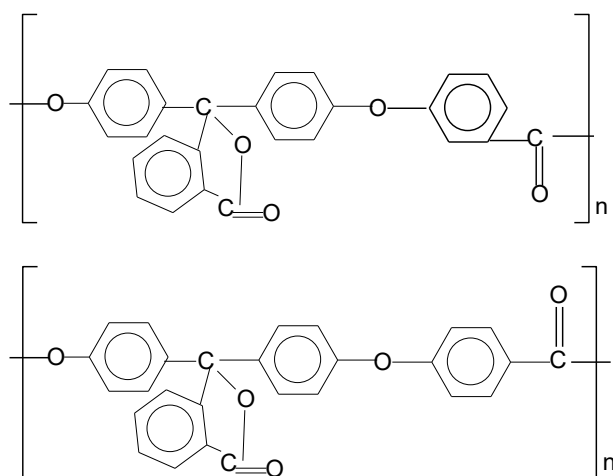


где:



В промышленности в качестве исходного сырья применяют 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропан (дифенилолпропан), 3,3-бис-(4-гидроксифенил)фталид (фенолфталейн) и различные дихлорангидриды или их смеси. Основные промышленные марки полиарилатов на основе указанных бисфенолов приводятся ниже:





Основными недостатками данных полиарилатов являются высокая вязкость расплава и, связанная с этим, трудность их переработки в изделия. Однако, как будет показано ниже, с появлением современных методов переработки, эта проблема решается.

Полиарилат бисфенола А и эквимольная смесь дихлорангидридов терефталевой и изофталевой кислот представляет наибольший практический интерес, потому что он является наиболее изученным и промышленно освоен.

Хотя термин полиарилат обычно относится к полиэфирам, которые содержат полностью ароматические группы, более конкретно он обозначает полиэфир на основе бисфенола А и смеси терефталойдхлорида и изофталойдхлорида (50/50). Эти материалы были коммерциализированы впервые в 1970-х годах компаниями Hoechst-Celanese и Unitika.

В ряде стран выпускаются полиарилаты Д и ДВ серий, «U-polymers» компании «Unitica Ltd.» (Япония), гибридные полиэфиры марки «Daron 40» компании DSM (США), PAE-1 компании «Dynamite Noble» [5-7].

С целью улучшения перерабатываемости ароматических полиарилатов используют бисфенолы, содержащие алкильные радикалы в о-положении к НО-группам. Использование таких бисфенолов, например бисфенола 2,2-бис(3,5-диметил-4-гидроксифенил)пропана, способствует улучшению растворимости, увеличению ударной вязкости [7].

В таблице 1 приведены свойств некоторых полиарилатов.

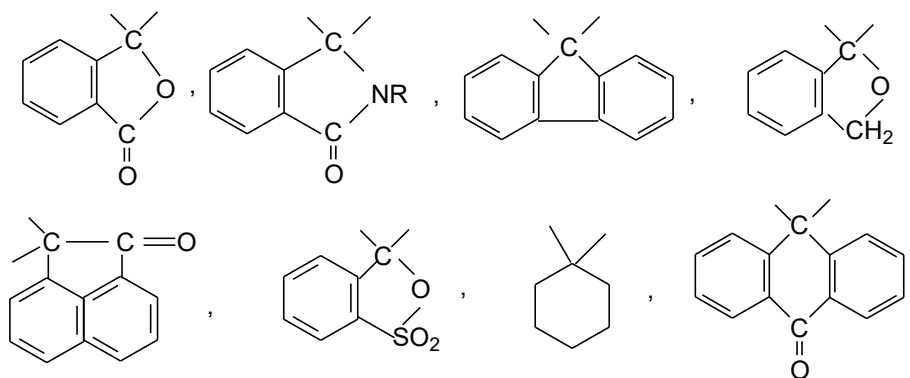
Таблица 1

Физические и химические свойства ряда полиарилатов

№	Элементарное звено	T _{пл} , °C	T _{разл} (N ₂), °C	T _{разл} (возд), °C
1.		-	550	550
2.		220- 225	-	-
3.		360	-	375
4.		350	250- 270	397
5.		265	-	-
6.		227	-	-
7.		360	-	275

Хорошей растворимостью в органических растворителях обладают также кардовые полиарилаты. Они сочетают хорошую растворимость с высокой теплостойкостью. Большинство кардовых полиарилатов аморфные [8].

Сведения о синтезах и исследованиях кардовых полиарилатов опубликованы в ряде работ. Первые кардовые полиарилаты были получены еще в шестидесятые годы 20 века на основе фенолфталеина и привлекло внимание специалистов и ученых на специфический вклад, который вносят кардовые группировки в свойства этих полимеров. Исследования в области кардовых полиарилатов получили широкое развитие и продолжают в настоящее время [8-10]. В качестве мономера при синтезе таких полиарилатов используются разнообразные двухатомные фенолы, содержащие группировки:

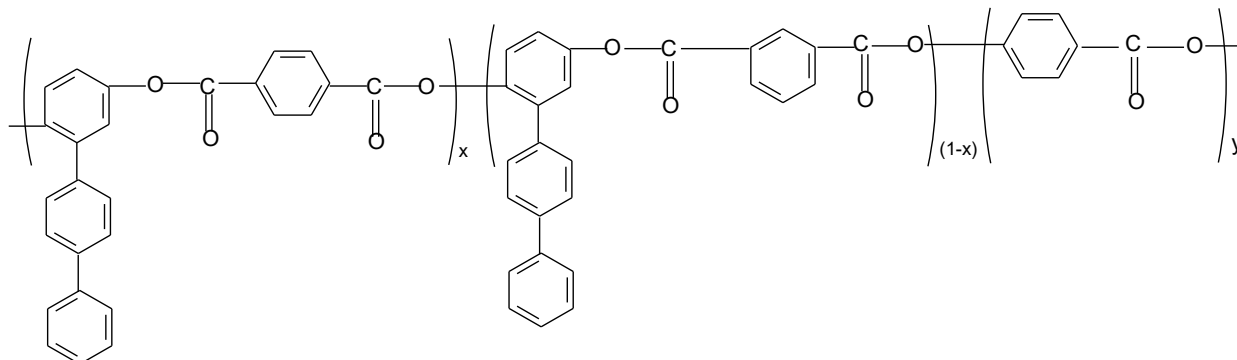


Наиболее целесообразным методом получения кардовых полиарилатов является поликонденсация хлорангидридов дикарбоновых кислот с двухатомными фенолами, содержащими в своём составе кардовые группировки. В зависимости от строения исходных мономеров процесс поликонденсации может проходить в высокотемпературном режиме в растворе, в акцепторно-каталитическом режиме или межфазным путём [2].

Однако многие кардовые полиарилаты были успешно синтезированы высокотемпературной поликонденсацией исходных веществ в растворе дитоллилметана, α -хлорнафталина, совола, нитробензола и других в интервале температур от 100 до 220° С в количестве 0,6-5 моль/л в течение ≈ 10 часов [8].

Облегчить переработку полимеров может асимметрия макромолекул, включение в полимерную цепь шарнирных групп, наличие в полимерной цепи объемистых боковых заместителей [11, 12]. Объемные боковые заместители

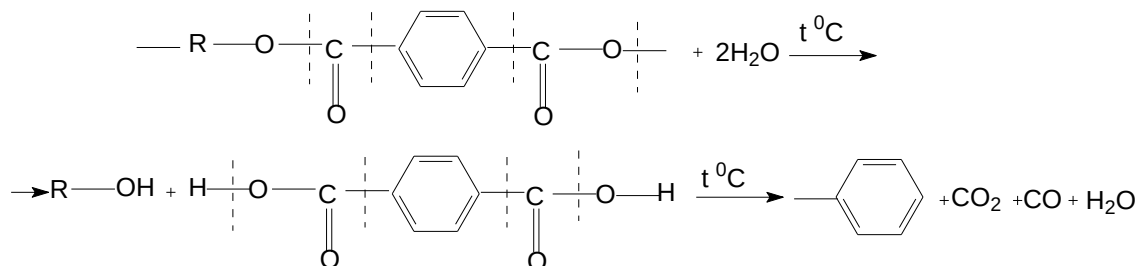
способствуют снижению межмолекулярного взаимодействия, улучшая растворимость. На основе различных производных терфенила синтезирован ряд полностью ароматических жестких полиэфиров и сополиэфиров, содержащих (4-бифенильные) боковые группы, имеющие следующую структуру [12]:



Сами производные терфенила синтезируют из доступного нефтехимического сырья. Введение этих объемных ароматических боковых групп способствовало увеличению технологичности полимера, но при этом сохраняется термостабильность на высоком уровне. Большинство этих полимеров являются аморфными с $T_g = 155\text{--}170^\circ\text{C}$.

Изучение термостабильности ряда полиарилатов, проведенные авторами [13-15], привели к интересным результатам. Так, например, исследования термической деструкции полиарилата на основе 9,9-бис-(4'-гидроксифенил)антрона-10 и дихлорангидрида терефталевой кислоты привели к следующим результатам: в температурном интервале $250\text{--}275^\circ\text{C}$ происходит увеличение молекулярной массы (начало структурирования); в интервале $300\text{--}350^\circ\text{C}$ - образование золь - гель - фракции; при температуре $\sim 500^\circ\text{C}$ (4 часа) - газообразные продукты составляют $\sim 14,5\%$. Газообразные продукты состояли из оксидов углерода (CO , CO_2) и водорода (следы). Энергия активации выхода CO_2 , CO и H_2 составляют 23, 19 и 24 ккал/моль соответственно. Это крайне низко для этого полиарилата, где энергия активации каждой связи (в перерасчёте на их гомолитический распад), образующих полимерную цепь, составляет не менее 40 ккал/моль. Аналогичная картина наблюдается и при термоокислительной деструкции. Авторы предположили, что фрагментация макромолекул происходит под действием воды (остаточной влаги), которая

присутствует в полимере в количестве 1 – 2 %, чтобы разрушить макроцепь на 2 – 3 фрагмента:

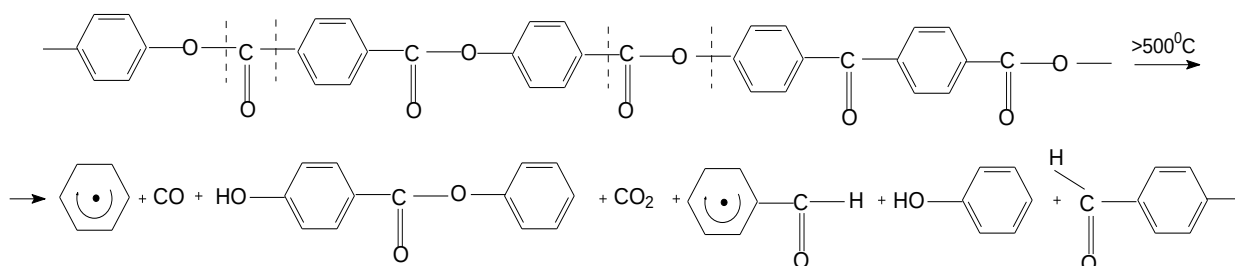


Уникальной термической и термоокислительной стабильностью обладает полиоксибензойная кислота. В силу технологических особенностей синтеза полимеров (высокая температура поликонденсации в завершающей стадии синтеза $\sim 300^\circ\text{C}$) и возможности его сушки после синтеза, полимер практически не содержит следов влаги.

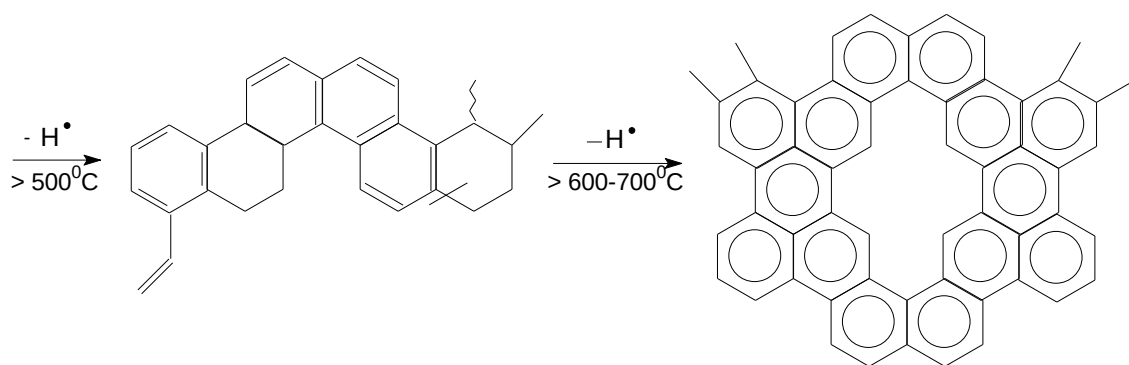
Основными газообразными продуктами разложения полимера при $500 - 565^\circ\text{C}$ являются CO_2 , CO , H_2 и фенол.

Энергия активации процесса термической деструкции составляет 59,6 ккал/моль, что приближается к значениям гомолитического распада основных валентных связей макроцепи (60 – 70 ккал/моль). Коксовый остаток представляет сшитую полифениленовую (паркетную) структуру.

Для деструкции поли-*p*-оксибензойной кислоты предложен следующий механизм:

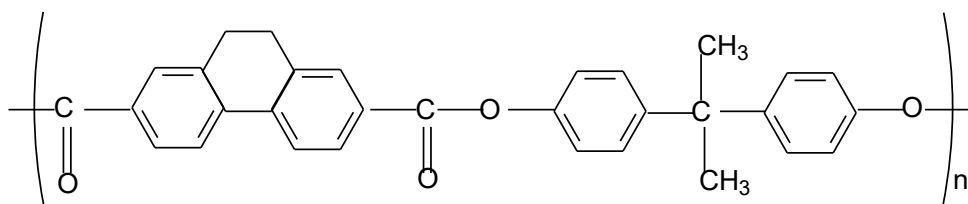


Формирование паркетной структуры начинается с присоединения арильного радикала ($-\text{Ar}^\bullet$) к фениленовым фрагментам макроцепи с постепенным уплотнением продуктов деструкции и переходом ее в паркетную структуру:



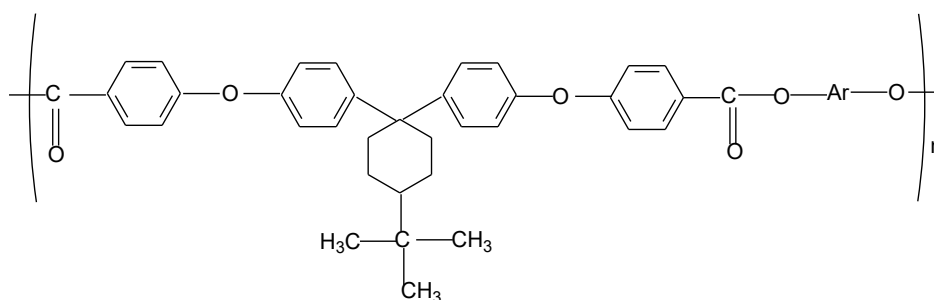
Получен ряд полиарилатов на основе 1,1,3-триметил-3-(4-хлорформил-фенил)инданкарбонилхлорида с различными бисфенолами в присутствии катализатора. Эти полиарилаты являются аморфными и обладают высокой растворимостью в органических растворителях. Прозрачные и прочные пленки могут быть получены поливом из раствора и имеют модуль упругости 1,2–1,6 ГПа, $T_c = 205\text{--}310\text{ }^\circ\text{C}$ и начинают разлагаться на воздухе примерно при $350\text{ }^\circ\text{C}$ [12].

Другая серия полностью ароматических полиэфиров была получена поликонденсацией дигалогенбифенилов (таких как 2,7-дибром-9,10-дигидрофенантрен) и бисфенолов в присутствии палладиевого катализатора. Данные полиэфиры обладают высокой растворимостью и высокой молекулярной массой (M_w выше 100000 г/моль), образуют прозрачные прочные пленки. Одним из примеров этих ароматических полиэфиров является ПАР следующей структуры [12]:



С целью улучшения перерабатываемости и растворимости синтезируют «гиперразветвленные» ароматические полиэфиры. Такие полиэфиры кроме хорошей растворимости и легкости переработки обладают низкой вязкостью раствора и расплава. Такие полиэфиры часто используют в качестве модификаторов для улучшения переработки [12].

Кардовые ароматические сложные полиэфиры с более высокой T_c (до 197 °C) и лучшей растворимостью, чем ПАР на основе бисфенола А, имеют строение:



«Гиперразветвленные» ароматические полиэфиры также получают низкотемпературной поликонденсацией. По сравнению с традиционной поликонденсацией в расплаве, этот метод поликонденсации в растворе позволяет избежать использования предварительно активированных или защищенных мономеров. Кроме того, степень полимеризации можно легко контролировать по времени реакции. Мягкие условия реакции приводят к полностью бесцветным полиэфирам с узкой полидисперсностью [12].

Цикл исследований посвящен изучению закономерностей синтеза полиарилатов, в том числе и кардовых и разветвлённых, методом низкотемпературной поликонденсации по типу акцепторно-каталитической переэтерификации. Установлено, что данный метод получения чувствителен на реакционную среду [16-30].

Метод акцепторно-каталитической поликонденсации позволяет получать полиарилаты высокой молекулярной массы за непродолжительный период времени. При этом методе в качестве катализатора и акцептора HCl используют триэтиламин или пиридин, хотя позже было доказано, что связывание низкомолекулярного продукта не является обязательным условием получения высокомолекулярного полиарилата. На процесс поликонденсации существенную роль играет природа растворителя. На протекание процесса поликонденсации влияет не только полярность, его способность растворять

исходные соединения и получающийся полимер, но и возможность растворителя вступать в реакцию с исходными веществами в побочные реакции [20-28].

Установлено, что выпадение полимера не может послужить причиной остановки роста макроцепи. Акцепторно-каталитическая полиэтерификация успешно протекает в гетерогенной системе, если соблюдаются следующие условия: полная растворимость в реакционной среде исходных соединений, значительная набухаемость полимера в малополярной среде и высокая полярность среды, когда набухаемость полимера в растворителе незначительна [27].

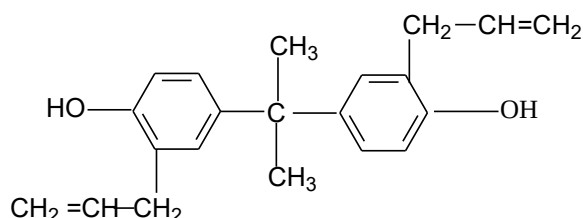
Полиарилаты наибольшей молекулярной массы получают при эквимольном соотношении исходных веществ. В зависимости от используемого растворителя полиарилаты получают фибриллярной или глобулярной структуры, что отражается на механические показатели полимера [18, 19, 22, 24].

Высокотемпературной поликонденсацией получают термореактивные полимеры с использованием многоатомных алифатических спиртов (глицерин, триметилпропан, пентаэритрит, триметилэтан и т.п.) [2]. Данным методом не рекомендуется получать полиарилаты на основе трифункциональных бисфенолов, поскольку в результате получают нерастворимые неплавкие полимеры.

Метод межфазной поликонденсации позволяет получать при мягких условиях линейные высокомолекулярные полиарилаты даже с использованием многофункциональных мономеров. Мягкие условия проведения реакции позволяют получать полимеры, содержащие свободные НО-, NH- и другие группы, которые в условиях межфазной поликонденсации не взаимодействуют с хлорангидридными группами. Это в свою очередь дает возможность получать высокомолекулярные полиарилаты с регулируемым равномерным содержанием активных функциональных групп [31].

Исследование кинетики поликонденсации хлорангидрида терефталевой кислоты с бис-(4-оксифенил)метаном, 2,2-бис-(4-оксифенил)пропаном, 2,2-бис-(4-оксифенил)гексафторпропаном, бис-(4-оксифенил)фенилметаном, 2,2-бис-(4-окси-фенил)-2-фенилэтаном, бис-(4-оксифенил)трифторметилфенилметаном и бис-(4-оксифенил)дифенилметаном в среде дитолилметана в интервале 160-200°C показало, что строение бисфенола влияет на скорость поликонденсации. Например, замена заместителей I рода у бисфенола на заместители II рода увеличивает скорость реакции в 2-3 раза [31-34].

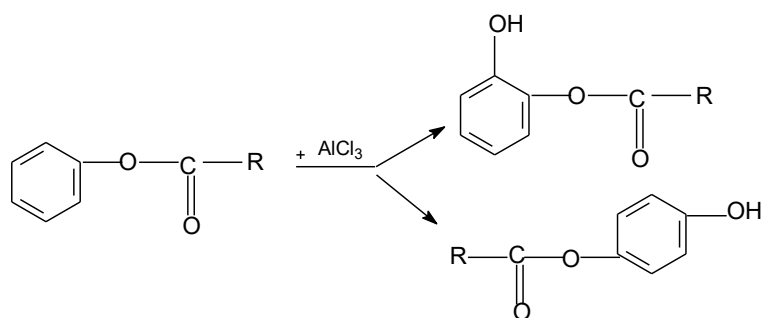
Введение заместителей в орто-положение оказывает влияние и на свойства полиарилатов. Так, введение в макромолекулу ПАР 3,3'-диаллилдиана



способствует повышению химической стойкости.

Помимо синтеза линейных термопластичных полиарилатов поликонденсацией в высококипящем растворителе могут быть получены и термореактивные полимеры [1-3, 29].

Полиарилатам присущи хорошая светостойкость, малая чувствительность к надрезам, характеризуются стабильными диэлектрическими показателями, стабильность к нагрузкам, хорошая огнестойкость [34-36]. Светостойкость полиарилатов повышают за счет введения в их полимерную цепь бифункциональных хромофорсодержащих соединений, а также за счет перегруппировки Фриса при облучении:



При этом менее стойкие сложноэфирные связи переходят в оксикетонные группы, которые выступают как стабилизаторы полиарилатов.

Определенный интерес представляют карборансодержащие полиарилаты в виду высокой теплостойкости. Так, например, температуры размягчения полиарилатов 1,2- и 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карборанов с фенолфталеином, фенолфлуореном и фенолантроном составляет 340-360⁰С. Данные полиарилаты, согласно данным рентгенофазового анализа, имеют малоупорядоченную кристаллическую структуру [34].

Для повышения огнестойкости полиарилатов в полимерную цепь вводят такие химические элементы как сера, галогены и фосфор. Данные элементы одновременно выступают и в качестве термостабилизаторов и увеличивают светостойкость полимеров [1].

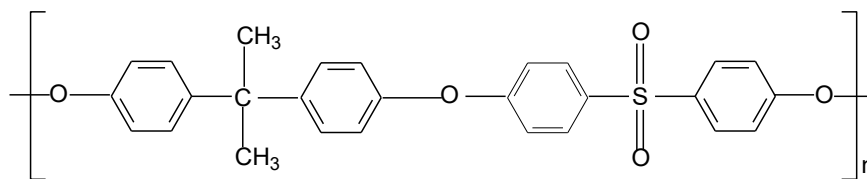
Авторами [37] исследованы механические свойства аморфного сополиарилата ДФ-10, полученных твердофазной экструзией порошковой заготовки. Приведено количественное описание изменения подвижности молекулярной цепи и степени его ориентации в рамках кластерной модели.

Полиарилсульфоны – это термопластичные гетероцепные аморфные полимеры конструкционного назначения, содержащие в основной цепи сульфоновые группы –SO₂– [38-47].

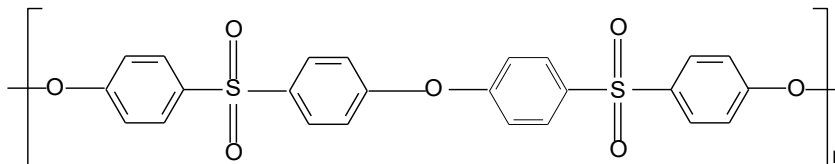
Потребление сульфоновых полимеров в мире стабильно увеличивается и составляет около 10% ежегодно среди конструкционных материалов специального назначения, уступая только ПТФЭ. Полисульфоны (ПСФ) и полиэфирсульфоны (ПЭС) признаны суперконструкционными полимерными материалами двадцать первого века.

По прогнозам на 2023-2028 гг ожидается, что рынок полиарилсульфона будет расти в среднем на более чем 6%. Наибольший рост ожидается в Азиатско-Тихоокеанском регионе. Основными производителями полисульфонов являются BASF SE, Solvay, SABIC и Mitsubishi Chemical Advanced Materials, а также Sumitomo Chemical Company. Хорошие практические наработки по технологии этих полимеров имеются у российских ученых.

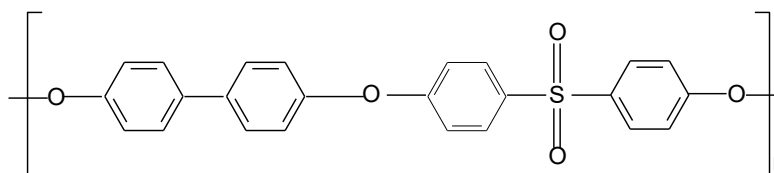
В промышленности полиарилсульфоны представлены тремя типами: полисульфон (ПСФ), полиэфирсульфон (ПЭС), полифениленсульфон (ПФС).



ПСФ



ПЭС



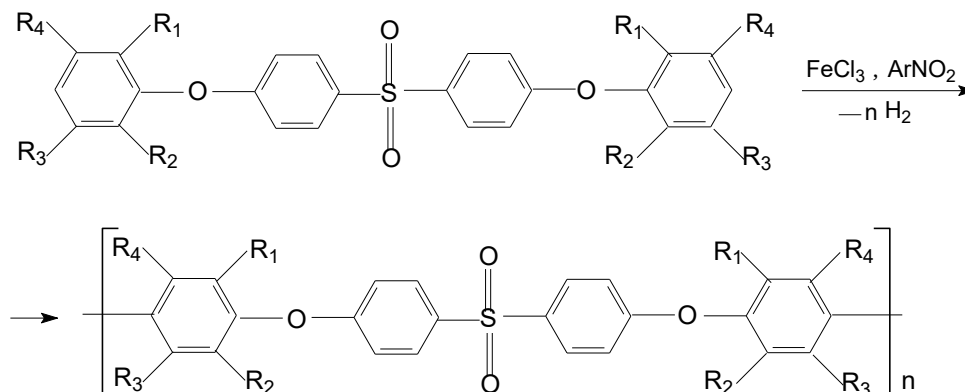
ПФС

Основным преимуществом полисульфонов перед другими термопластами является их высокая термостабильность. Так, полисульфон длительно может эксплуатироваться при температуре 150 °С, а полиэфирсульфон и полифениленсульфон при температуре 180 °С, кратковременно может выдерживать до 220 °С [48-50].

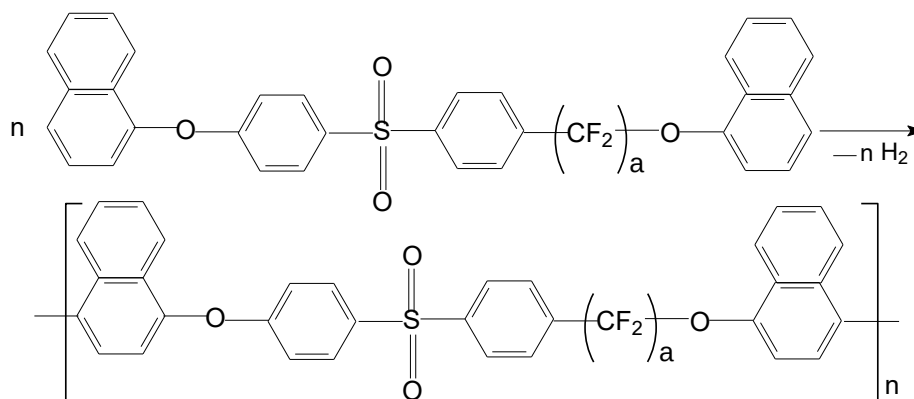
Существуют два основных метода получения полисульфонов – реакции электрофильного и реакции нуклеофильного замещения.

По методу электрофильного замещения полиарилсульфоны получают по реакции Фриделя-Крафтса поликонденсацией различных углеводородов с дигалогенидами (чаще хлоридами) сульфонов в расплаве при температуре 230-320 °С или в растворе в присутствии соединений, являющиеся акцептором электронной пары (FeCl_3 , AlCl_3 , BF_3 , SbCl_5 , InCl_3) в интервале температур 45-160 °С.

Другие методы получения полиарилсульфонов по механизму электрофильного замещения, например, по реакции Шолля, не нашли широкого применения в промышленности и носит в основном научный характер. Примеры реакции Шолля [9-11]:



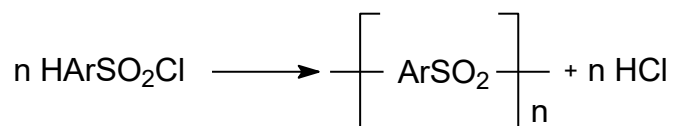
где: R_1, R_2, R_3, R_4 – H, Me, OMe, CMe в различных сочетаниях и соотношениях.



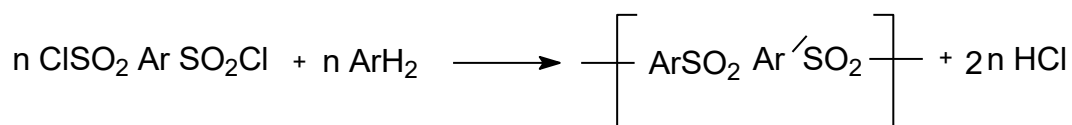
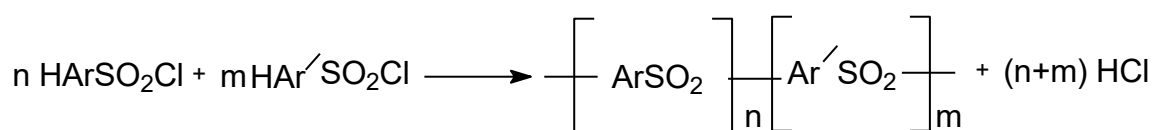
Наиболее широко используемым методом получения полиарилсульфонов является высокотемпературная поликонденсация по нуклеофильному ароматическому замещению. В качестве растворителей, как правило, используют ДМАА, ДМСО, ДМС, N-метилпирролидон и ряд апротонных диполярных растворителей. В частности, для производства полисульфона бисфенола А используется ДМСО, который в свою очередь получают окислением диметилсульфида, в виде побочного продукта при сульфатном способе делигнизации древесины. ДМСО мало токсичен и легкодоступен. Благодаря своей высокой температуре кипения (ДМСО кипит при температуре +189 °С), при нормальном атмосферном давлении ДМСО очень медленно испаряется. Поэтому его хорошо применять как растворитель для проведения реакций при нагревании.

В силу этих качеств ДМСО используется также в парфюмерной промышленности, косметологии и медицине. Ионизирующая сила (Y) для ДМСО составляет -3,5 [54].

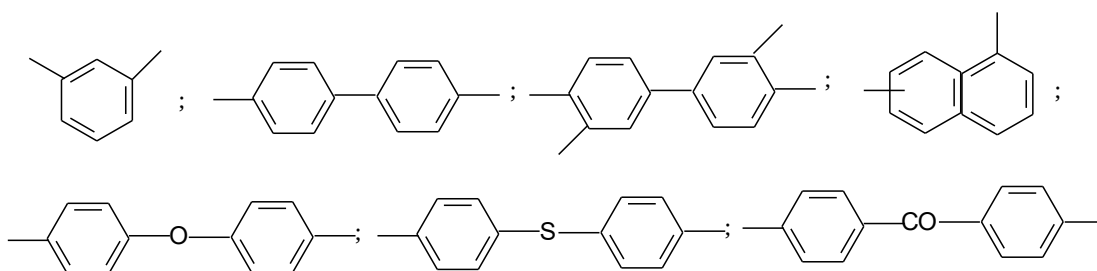
Схему синтеза всех полиарилсульфонов по методу нуклеофильного замещения можно представить [55]:



или

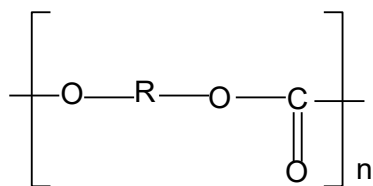


где Ar, Ar' - ароматические группы, например:



Термическая стойкость полиарилсульфонов при нагревании на воздухе составляет 400°C и выше. Высокая стойкость к окислительной деструкции полисульфонов вызвано рядом причин: полимерная цепь насыщена ариленовыми фрагментами, сульфоновая группа не способна к дальнейшему окислению, достаточно высокая энергия валентных связей, образующих макроцепь; формированием трехмерной (сшитой) структуры при взаимодействии стабильных ароматических радикалов с полимерной цепью. Сульфоновая группа образует с соседними ароматическими ядрами сопряженную систему, что также увеличивает устойчивость полимерной цепи в целом [56].

Поликарбонат (ПК) – это теплостойкий конструкционный материал класса сложных полиэфиров и содержит карбонатные O-C(O)-O группы и имеют общую формулу:



В зависимости от строения R, ПК могут быть алифатическими, ароматическими и смешанными. Наибольший практический интерес имеют линейные ароматические ПК благодаря своему комплексу физико-химических свойств.

Ароматические ПК – высокоплавкие, самозатухающие термопласты белого цвета, степень кристалличности может колебаться от 10 до 40% в зависимости от строения диоксисоединения и условий синтеза. Поликарбонат -это один из самых прочных полимеров, одновременно обладающий высокой прозрачностью.

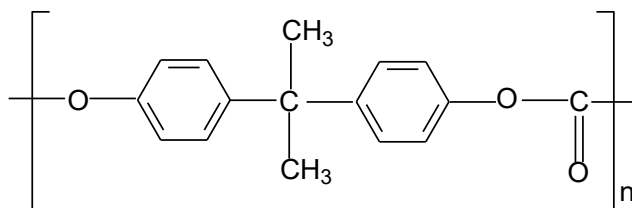
Основными производителями ПК являются Bayer Material Science AG, Sabic Innovative Plastics, Samyang Busines Chemicals, Dow Chemical / LG DOW Polycarbonate.

ПК на основе бисфенола А производится во многих странах мира. В 2022 году на мировой рынок поликарбоната приходилось 16,87% от общей выручки конструкционных пластмасс.

По данным «Анализа мирового рынка поликарбонатов», подготовленного BusinesStat в 2022 г, в 2017-2021 гг их продажи в мире возросли на 23,2%: с 4,5 до 5,5 млн т. В 2021 г мировой спрос на поликарбонаты возрос сразу на 10,5%.

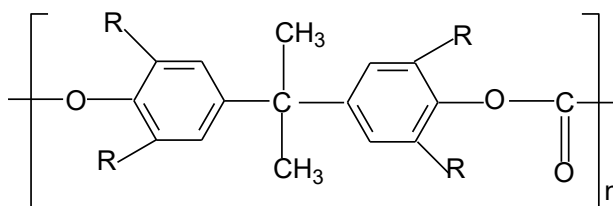
В 2021 году производство поликарбоната (ПК) в России выросло на 16,2% и составило 94,6 тыс. т, что стало возможным благодаря завершению модернизации производства и расширению мощностей до 100 тыс. т на заводе «Казаньоргсинтез».

Из поликарбонатов наибольшее практическое применение находит ПК на основе бисфенола А:



ПК на основе бисфенола А - это аморфный, трудно кристаллизуемый конструкционный термопласт. Благодаря высокой ударной вязкости и прозрачности интерес к поликарбонату бисфенола А не ослабевает, актуально также вопросы синтеза и исследования свойств поликарбонатов на основе новых мономеров и сополикарбонатов с регулируемыми свойствами.

Промышленно выпускаются смешанные поликарбонаты на основе 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропан и его замещенных -3,3',5,5'-тетрабром- или 3,3',5,5',-тетраметилбисфенолов А:



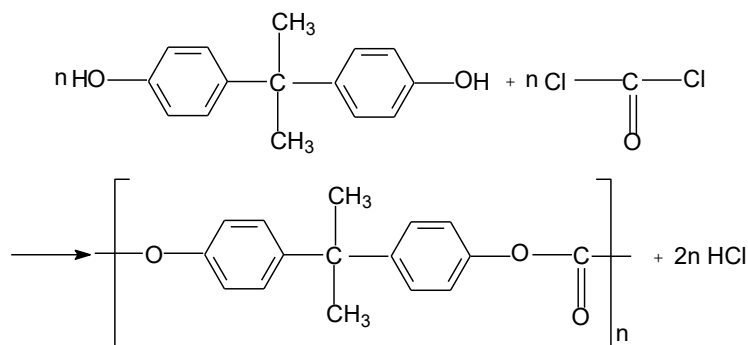
(R = Br или -CH₃ соответственно).

В Советском Союзе до начала 1990-х годов выпускался поликарбонат «Дифлон» различной марки (высоковязкая, средневязкая, низковязкая, медицинского назначения, светотехнического назначения, стеклонаполненный, самозатухающие и др.)

Существуют несколько методов получения ПК бисфенола А: метод фосгенирования бисфенола А и метод переэтерификации в расплаве диарилкарбонатов бисфенолом А [57, 58].

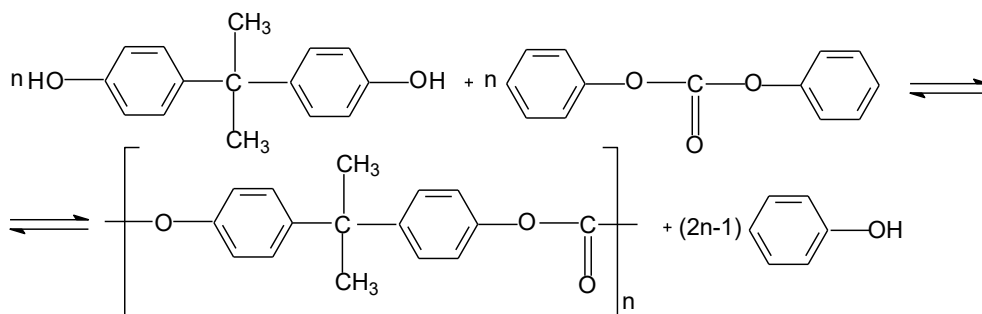
Фосгенирование производят по методу межфазной поликонденсации дихлорангидрида угольной кислоты (фосгена) с 2,2-бис-(4-оксифенил)-про-

паном при температуре 25 - 30°C. При этом реакция протекает на границе раздела фаз органического растворителя, где растворен фосген, и водного щелочного раствора бисфенола с использованием третичных аминов:



Этот метод является наиболее экономичным и на сегодняшний день более 80% ПК получают данным методом. Однако одним из основным недостатком данного метода является присутствие в реакции фосгена, являющийся высокотоксичным реагентом.

Второй способ – перэтерификация взаимодействием бисфенола А с дифенилкарбонатом. Реакцию ведут при температуре от 150-300 °С в вакууме. Образующий фенол в качестве побочного продукта постоянно выводится из реакционной сферы:



Третий способ – низкотемпературная поликонденсация в растворе пиридина. При этом пиридин также служит и катализатором реакции. Этот метод практически не используется в промышленности.

Поликарбонат характеризуется высокой механической прочностью, особенно к ударным нагрузкам, морозостойкостью в широком интервале (-100°C при длительной, -150°C при кратковременной эксплуатации), высокой теплоустойчивостью. Поликарбонат может эксплуатироваться при +130-135°C, сохра-

няя стабильно физико-механические свойства. Несколько ограничивает применение его низкая абразивность и недостаточная стойкость к горячей воде, щелочам, концентрированным кислотам и органическим растворителям. Высокая температура плавления этого полимера осложняет переработку.

Поликарбонат считается аморфным полимером, т.к. его кристаллизация затруднена наличием объемных боковых метильных заместителей и степень кристалличности обычно не превышает 10-20 %.

Основные свойства поликарбоната на основе 2,2-бис(4-оксифенил)пропана (бисфенола А) приведены в таблице 2.

Таблица 2

Некоторые свойства ПК на основе 2,2-бис-(4-оксифенил)пропана

Характеристики/единицы измерения	Значения
Плотность, г/см ³	1,2
Температура стеклования, °С	150
Температура плавления, °С	220-230
Относительное удлинение, %	50 - 100
Предел прочности при растяжении $\sigma_{\text{раст}}$, МПа	65-70
Теплостойкость по Вика, °С	158-165
Температура разложения, °С	>320
Морозостойкость, °С	< - 100
Светопропускание, толщина 3мм, %	89
Водопоглощение, %	
За 24 часа	0,1 – 0,15
За 168 часов	0,2 – 0,35
Равновесное значение влажности (25 °С, 60% относительная влажность)	0,2
Дугостойкость, сек	100 - 110

Наличие полярных карбоксильных групп приводит к сильному межмолекулярному взаимодействию, следствием которого являются не только отличные прочностные свойства поликарбоната, но и высокие температуры стеклования и плавления (таблица 2), равные соответственно 140 -150 и 265⁰С. В разных странах этот полимер выпускается под фирменными названиями: ПК (Россия), «Лексан» (США), «Макролон» (Германия).

Существенным недостатком ПК на основе 2,2-бис-(4-оксифенил)-пропана является низкая щелочестойкость. Авторами [59] найдено, что использование бисфенолов с алкильными радикалами в орто-положении обладают повышенной устойчивостью к действию водных растворов щелочей.

Использование галогензамещенных бисфенолов, особенно в орто-положении по отношению к фенольным группам, либо между фенильными кольцами, понижает горючесть ПК [60].

Наличие полициклических заместителей, особенно конденсированных бензольных ядер, способствует повышению жесткости макромолекулярных цепей ПК, увеличению прочностных характеристик и снижению эластичности [61-67].

Достаточно большое количество исследований посвящены способам синтеза и исследованиям свойств ПК, содержащих объемные боковые циклические группы. Большое количество из них посвящены ПК на основе бисфенолов, содержащих различные объемные заместители [68-71].

1.2. Сополимеры, блок-сополимеры и композиты на основе ароматических полиэфиров

В химии полимеров для придания определенных свойств часто прибегают к сополимеризации (терполимеризации). В случае ароматических полиэфиров сополимеризацию проводят, используя два и более дигалогенидов (хлорангидридов дикарбоновых кислот) или бисфенолов.

Удачное сочетание физико-механических, термических и иных свойств полиарилатов, полисульфонов, поликарбонатов, полиэфиркетонов,

полифениленсульфонов в структуре сополимеров и блок-сополимеров делает их незаменимыми конструкционными и суперконструкционными инженерными пластиками специального назначения [72-79].

Полиарилаты блочного строения (РАА-b) представляют собой полимерные материалы, состоящие из двух или более блоков (сегментов), каждый из которых содержит ароматические группы. В этих полимерах блоки имеют различную химическую природу и могут обладать разными свойствами, что позволяет получить материалы с уникальной комбинацией свойств. Благодаря управляемому сочетанию различных блоков, можно придать специальные свойства, например, проводимость.

В литературе описаны три основных способа получения поликонденсационных блок-сополимеров (БСП) [79-88].

В работе [80] представлен обзор работ, посвященный химически модифицированным по основной макроцепи ароматическим полисульфонам. Описаны способы синтеза сополимеров и блок-сополимеров с повышенной теплостойкостью путем использования новых исходных соединений. Показана перспективность применения модифицированных полисульфонов для создания теплостойких наполненных композиционных материалов.

В работах [81-84] описаны методы синтеза полиарилат-полидиметилсилоксановых и поликарбонат-полидиметилсилоксановых БСП. В таких системах происходит микрофазовое разделение жестких и эластичных блоков и для данных систем характерны по две температуры стеклования. Такие БСП сохраняют высокую прочность за счет жесткого блока и эластичность в широком интервале температур за счет гибкого блока [81-82].

Полимерные карбонатсилоксаны, содержащие в обрамлении цепи силоксан-N-фталимидиновую группировку, являются новыми синтетическими гребнеобразными системами макромолекул. Такие поликарбонатсилоксаны получают обычными методами поликонденсации, в том числе методом поли-

мераналогичных превращений. Структуры исходных и полученных полимерных соединений были подтверждены спектроскопией ядерного магнитного резонанса ^1H и элементным анализом [84].

В работе [84] представлен обзор работ в области полиблочных органоэфир-силоксановых сополимеров конденсационного типа. Рассмотрены синтетические и структурные особенности указанных сополимеров, включающих мономерные и олигомерные эфирные и силоксановые фрагменты. Продемонстрированы некоторые новые области использования указанных сополимеров.

Свойства некоторых полиарилатсульфонов приведены в таблице 3.

Таблица 3

Свойства полиариленсульфонов с различным соотношением
сульфоновых фрагментов и простых эфирных связей

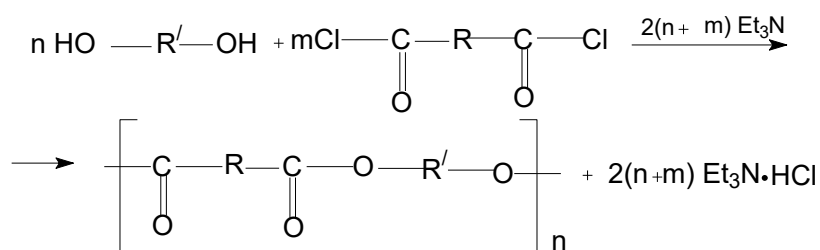
Термостойкость, °C	ТГА, инерт. атм.	ТГА, воздух	Температура длительной эксплуатации
	~550°C	~500°C	~260°C
Физические свойства	$T_{пл}$, °C	T_c , °C	-
	230 – 300	180 – 275	-
Механические свойства	Деформационная теплостойкость (кг/см ²)	Прочность при разрыве (кг/см ²)	Удлинение при разрыве, %
	275 – 300	84 – 92	~ 10
Устойчивость к агрессивным средам	Стоек при нагревании к химическим реагентам и горячей воде		
Горючесть	Самозатухающий		

Большое количество работ посвящено полиарилатариленсульфоноксидным и полиарилатариленсульфовым блок-сополимерам [74-77]. Сочетание

арилатных и сульфоновых групп дает высокие механические и электрофизические свойства [75, 76].

Определенный интерес представляют сополисульфонарилаты и блок-сополисульфонарилаты, БСП в которых сочетаются сульфоновые и арилатные группы. Для их получения используют те же методы и способы поликонденсации, что для полиарилатариленсульфоноксидных и полиарилатариленсульфоновых БСП [74, 75, 78].

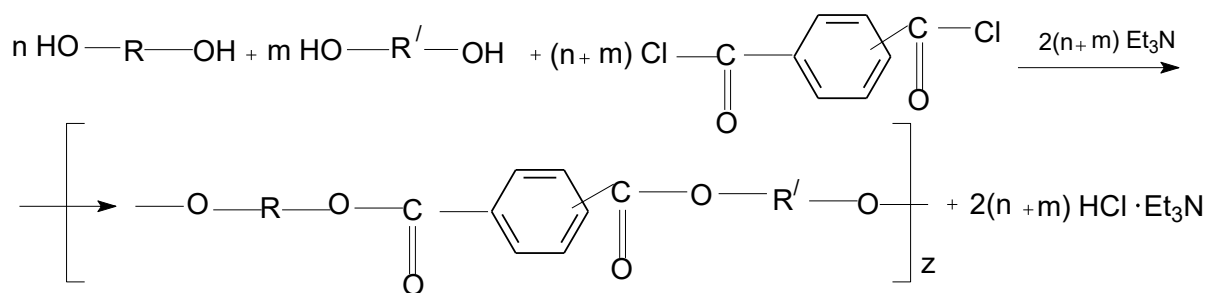
Подобные блок-сополимеры получают, например, методом акцепторно-каталитической поликонденсации с использованием олигомеров определенной степени конденсации с заданными концевыми функциональными группами:



где: R – остаток олигоарилата определенной молекулярной массы;

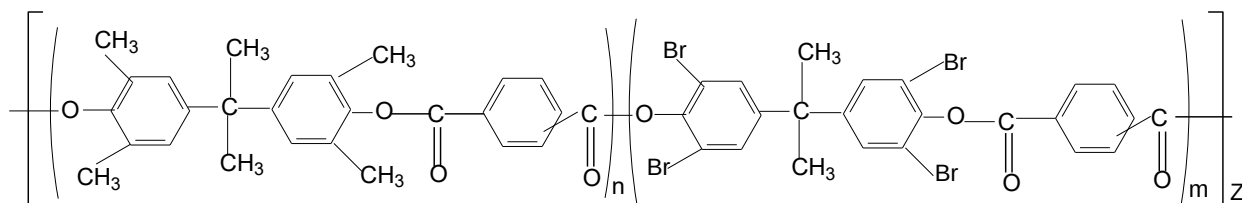
R' - остаток олигосульфона определенной молекулярной массы

Данные БСП также можно получать по схеме:



Можно также сочетать олигомеры с концевыми фенолятными группами с различными бисфенолами. При этом будут образовываться блок-сополимеры значительно менее упорядоченного строения. Для синтеза таких БСП наряду с акцепторно-каталитической поликонденсацией широко используют эмульсионную и высокотемпературную поликонденсации.

Получены сополиарилаты со статистическим распределением и различным соотношением звеньев на основе 2,2-бис(3,5-дибром-4-гидроксифенил)пропана (тетрабромбисфенола-А) и 2,2-бис(3,5-диметил-4-гидроксифенил)пропана (тетраметилбисфенола-А), формулы которых можно представить в виде [86]:

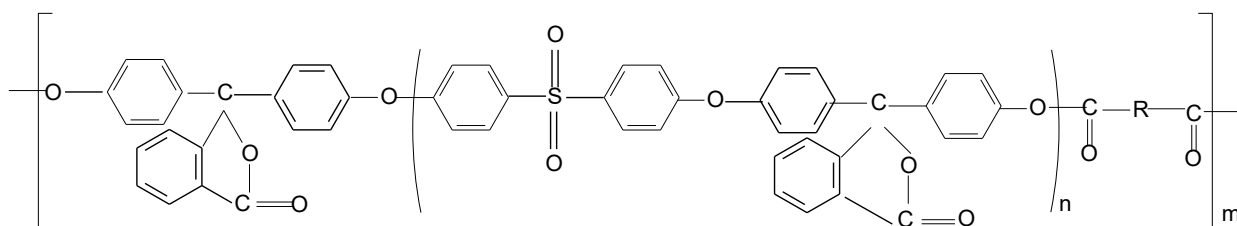


Реакцию проводили в трихлорметане с использованием ТЭА, терефталойлхлорида и изофталойлхлорида. На первой стадии проводили поликонденсацию тетрабромбисфенола-А с дихлорангидридами в течение 2 часов, а затем добавляли тетраметилбисфенол-А и проводили реакцию в течение 4 часов. Показано, что смеси данных сополимеров, в зависимости от соотношения звеньев, с полиакрилонитрилом проявляют одну температуру стеклования, либо происходит микрофазовое разделение смеси. В последнем случае полимерные смеси проявляют два отдельных T_g , которые сдвинуты внутрь по сравнению с T_g двух чистых гомополимеров [86].

Авторы работы [87, 88] предлагают использовать сополимеры тетрабромированного бисфенола А и тетраметила бисфенола А в качестве газоразделительных мембран. Разработана технология формирования асимметричных полволоконных мембран из полиарилат-полиарилатного блок-сополимера (при соотношении числа блоков $m/n = 50 : 50$), обладающего фактором разделения по чистым газам в паре кислород–азот $\alpha(O_2/N_2) = 6,3$ и коэффициентом проницаемости по кислороду 2,4 Баррера [89]. Исследовано влияние молекулярной массы полимера, состава формовочного раствора и параметров процесса формования на газотранспортные свойства полволоконной мембраны и ее геометрию. Использование полимера с молекулярной массой 67000 а.е.м., а также введение ПАВ в формовочный раствор позволило получить образцы безде-

фектных мембран с проницаемостью по кислороду 120 л(н.у.)/(м² ч бар) и фактором разделения $\alpha(\text{O}_2/\text{N}_2) = 6,5$, что соответствует толщине селективного слоя 60 нм.

Большой интерес представляет другая группа блок-сополисульфонарилатов - это БСП на основе ОС на основе, содержащий кардовые группировки, в частности, с использованием 3,3-бис-(4-гидроксифенил)фталида и дихлорангидрида, в частности, 1,1-бис(4-карбоксифенил)-2,2-дихлорэтена (ХАЭТИК) следующего строения:



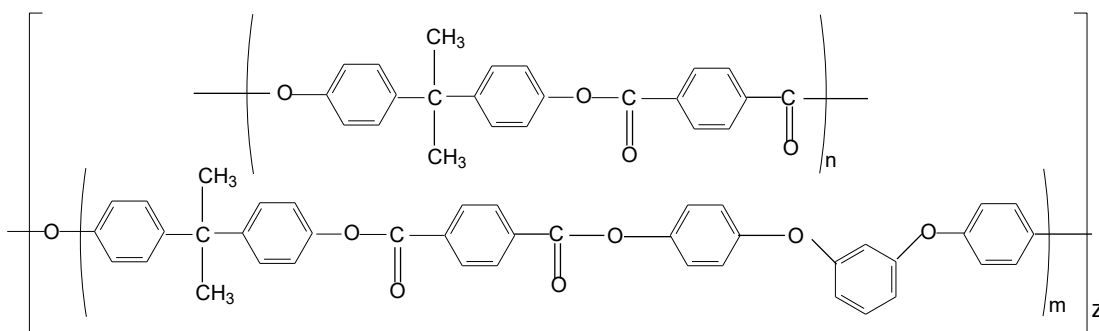
Исследование температурной зависимости диэлектрических характеристик этих блок-сополисульфонарилатов показало, что диэлектрическая проницаемость в интервале 20-250 °С стабильна.

В работе [89] представлены результаты исследования термических и диэлектрических свойств данных полимерных композитов. Методом ДСК найдено, что для смеси ПАР/ПК при всех соотношениях данных полимеров наблюдается один перегиб, связанный с температурой стеклования, что свидетельствует об аморфности данных составов. Для смесей ПАР/ПЭТФ на кривых ДСК наблюдается пик, равный T_c , а затем пики при температурах около 150 °С и 250 °С, что можно отнести кристаллизации ($T_{кр}$) и плавления ($T_{пл}$), соответственно. Эти данные хорошо согласуются с уравнением Гордона-Тейлера. На кривых зависимости $\text{tg } \delta$ от температуры в смесях ПА/ПК и ПА/ПЭТ наблюдаются две диэлектрических релаксации, α - выше T_c и γ - ниже T_c , которые объясняются реориентационным молекулярным движением длинных сегментов и локальным молекулярным движением коротких сегментов, соответственно.

В смесях ПАР/ПК при соответствующих условиях происходит переэтерификация. Совместимость смеси полиарилат/поликарбонат (70/30 масс.%),

улучшается совместимость при обработке расплава в присутствии катализатора тетрабутиламмония тетрафенилбората в количестве 0,1-1,0 масс.% [90].

С целью улучшения технологичности полиарилата на основе бисфенола А и дихлорангидрида терефталевой кислоты методом межфазной поликонденсации синтезированы сополиарилаты, содержащие *m*-арилэфирные звенья на основе 1,3-бис(4'-формилхлоридфенокси)бензола следующего строения:



При увеличении содержания звеньев *m*-арилового эфира способность сополимера к кристаллизации уменьшается, уменьшается температура плавления и энтальпия плавления, однако практически не влияет на термостойкость. Методом хроматографического анализа доказано, что стабильность химических связей в остатках *m*-арилового эфира и сложноэфирной связи очень близки, т.е. введение звеньев *m*-арилового эфира в макромолекулу ПАР бисфенола А не приводит к существенному снижению термостабильности полиарилата. Введение *m*-арилового эфира улучшает растворимость, но при этом параметр растворимости сополиарилатов практически не меняется при изменении содержания звеньев *m*-арилового эфира. При содержании звеньев *m*-арилового эфира 60% масс. и более сополимеры становятся полностью аморфными [91].

В работе [92] была использована усовершенствованная установка для получения различных полиэфиров. Это позволило более корректно и объективно контролировать процесс сополиконденсации. Использование термометра в переходном устройстве ловушки Дина-Старка позволило отслеживать

изменения физических параметров в определенном временном интервале, что помогает определить время завершения реакции. Такой подход позволяет предотвратить получение слишком высоковязких полимеров [93].

Авторы работы [94] продемонстрировали корректность разработанного способа на примерах синтеза различных ароматических полиэфиров. Такой подход позволяет получать полимеры с повышенными температурными и физико-механическими характеристиками. Полученные полисульфоны, полифениленсульфоны, полиэфиркетоны, полиэфирэфиркетоны обладают оптимальной вязкостью для переработки методом экструдирования и имеют высокие эксплуатационные характеристики [94].

Исследования показали, что процесс ввода реагентов влияет на вязкость при получении ароматических полиэфиров и сополиэфиров. Оптимизация процесса наблюдается при условии, когда сначала проводится реакция нуклеофильного реагента с неактивным электрофилом, таким как 4,4'-дихлордифенилсульфон, а затем добавить более активный электрофильный реагент, например, 4,4'-дифторбензофенон [93].

Процессы сополиконденсации могут быть проведены непрерывным методом с постепенной загрузкой дигалогенпроизводных без извлечения полученного олигомера. Реакционную смесь можно разбавлять отогнанным растворителем с азеотропной водой. Сравнительные исследования показали, что поэтапное введение мономеров приводит к лучшим результатам по температурным и физико-механическим свойствам [93].

Полиарилаты являются перспективными модификаторами композитов с использованием различных фторопластов. Однако получение изделий из данных термостойких полимеров традиционными способами затруднено и требует внедрения новых способов переработки.

Авторы работ [95-98] предлагают для получения композиционных полимерных материалов использовать технологии взрывного прессования, которая

обеспечивает реализацию высоких давлений, скоростей нагружения и температур, что, в свою очередь, вызывает активацию компонентов и повышение адгезионного взаимодействия фаз смеси порошков.

Авторами [98] предложен инновационный метод введения различных порошков в полиарилат. Предлагается способ введения различных металлов (Al, Fe, Ni, Cu и W) в полиарилат с использованием метода взрывного прессования. Полученные модифицированные полиарилаты имеют температуру размягчения от 285 до 445°C (в зависимости от типа и содержания металлического наполнителя), что говорит о повышении теплостойкости ПКМ. Такой процесс приводит к увеличению электропроводности ПКМ и созданию анизотропии. Электропроводность композита гораздо выше вдоль, чем в поперечном направлении из-за формирования электропроводящих каналов.

Изучено влияние давления взрывного прессования на формирование микроструктуры и параметры кристаллической структуры композиции фторопласта Ф-4 и ПАР. Проведенные исследования показали, что приложенное давление оказывает влияние на дефектность структур компонентов композита и кристалличность. Установлено, что изменение исходной пористости и давления прессования меняет механизм деформации, что дает возможность управления структурной упорядоченностью ПКМ и получения композиционного материала с заданным уровнем свойств [99, 100].

Представлены сравнительные результаты исследования морфологии, кристаллической и молекулярной структуры полиарилата после статического (СП) и взрывного прессования (ВП). Выявлено, что ВП с давлением 2,8 ГПа, не вызывает существенных изменений его структуры и фазового состава. Полученные ВП монолитные компакты обладают более высокой термостойкостью по сравнению со статически спрессованными [100].

Имеется значительная информация по использованию полиарилатов для получения эпоксидных композитов [101-103].

С использованием метода СЭМ было найдено, что отверждение эпоксидной смолы с каучуком приводит к образованию микрогетерофазных структур. Различие в параметрах растворимости полиарилата и каучука приводит к микрофазовому расслоению системы, где каучук выделяется в частицы самостоятельной фазы. Прогрев композиций при 180°C усиливает сцепление, что отражается в повышенном значении динамического модуля сдвига в широком диапазоне температур [101].

Одним из возможных путей разработки новой системы изоляции элементов, в том числе высоковольтного электрооборудования, может заключаться в использовании эпоксидной смолы без твердых частиц, пропитанная полиарилатами на основе смеси изо-и терефталевой кислот и их ангидрид. Авторы работы [102] дают описание композитов эпоксидная смола: полиарилат бисфенола А в качестве перспективных электроизоляционных материалов для систем изоляции электрических машин. В работе предлагают использовать полиарилатные пленки, которые могут легко склеивается с любой эпоксидной смолой без использования отвердителя. За счет химического взаимодействия двух полимеров улучшается физико-механические, электрические и другие характеристики готового материала.

Для создания систем с регулируемыми антифрикционными свойствами предложен полимерный композит на основе смесей полиарилатов 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропана и 3,3-бис-(4-гидроксифенил)фталида. Полная термодинамическая совместимость полиарилатов 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропана и 3,3-бис-(4-гидроксифенил)фталида улучшает трибологические свойства материала [103].

В последние годы широко используются полимер-полимерные смеси. Полиарилаты часто совмещают с такими полимерами как поливинилхлорид [104], эпоксиды [101, 105], полиариленэфиркетоны [106], политетрафторэтилен [107-114], кремнийорганическими олигомерами [115], полиарилаты иного строения, поликарбонаты [116-119].

Авторами работы [120] предложен необычный способ получения полимерных композитов. Исследована импрегнация ряда антрахиноновых и азобензольных красителей из раствора в сверхкритическом диоксиде углерода в полимерные пленки. В качестве полимеров использовали полиарилат ДВ, полиэтилентерефталат, полиметилметакрилат, поликарбонат, сверхвысокомолекулярный полиэтилен и хитозан. Количественные измерения проводили с дисперсным красителем Red 13 и полиарилатом. Спектроскопическим методом измерена растворимость этого красителя в сверхкритическом диоксиде углерода в зависимости от давления при температурах 35°C и 40°C. Для давления 13,8 МПа и 35°C она составила $2,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л (~ 0.2 вес %). Изучена кинетика диффузии Red 13 из раствора в сверхкритическом диоксиде углерода в матрицу ПАР при температуре 40°C и давлении 10 МПа. Показано, что кинетическая кривая носит монотонный характер с выходом на плато. Полученные результаты рассмотрены в рамках теоретической модели сверхкритической импрегнации и установлено, что они соответствуют описанному в модели случаю низкой растворимости функциональных добавок.

Проведено исследование влияния совместимости в полимерных смесях на основе различных полиарилатов на их эксплуатационные свойства. Найдено, что в смеси полиарилатов 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропана и 3,3-бис-(4-гидроксифенил)фталида трибологические свойства стабильны. В полимерных смесях типа полиарилат-полифениленсульфид, где совместимость плохая, необходима дополнительная высокотемпературная фрикционная обработка [121].

Созданы сотни различных блок-сополиэфиров, содержащих различные мостиковые и функциональные группы (арилатные, карбонатные сульфоновые, кетонные, дихлорэтиленовые и др.), различного строения и состава, отличающихся своими высокими эксплуатационными характеристиками [122-134].

Также получены различные полиарилаты, сополиарилаты и блок-сополисульфонарилаты на основе ненасыщенных галогенсодержащих мономеров, обладающих повышенной огне- и химстойкостью [135-147].

В работах [148-150] описаны способы и методы химической ПК. Особый интерес представляют БСП, содержащие различные блоки термодинамически несовместимые [148-150].

Компания Covestro под торговой маркой Арес выпускает термостойкий сополикарбонат (РС-НТ), который представляет собой сополимер бисфенола А и бисфенола ТМС (триметилциклогексан) [150].

В работе [151] представлены сополиэфирсульфонкарбонаты, синтезированные методом низкотемпературной поликонденсации в растворе на основе олигосульфонов различной длины с бисхлорформиадом 4,4'-диокси-2,2-дифенилпропана. Данный процесс взаимодействия предполагает ввод бисхлорформиада бисфенола А в раствор триэтиламин-олигосульфона в присутствии триэтиламина в качестве катализатора. Соотношение между олигосульфоном и триэтиламином равно 1:2.

В настоящее время за рубежом производится широкая гамма полимерных смесей и сплавов на основе поликарбоната. Наиболее известны конструкционные композиции поликарбоната с АБС - пластиком, выпускаемые под фирменным названием «композар» (Россия), «циколой» (США), «юпилон» (Япония) и др., а также с полибутилентерефталатом – «ксеной» (США), «макробленд» (Германия). Физико-механические свойства этих сплавов занимают промежуточное положение между их составляющими. Однако, при добавлении АБС улучшается текучесть и технологичность поликарбоната, снижается стоимость продукции; смеси с ПБТ приобретают большую химическую устойчивость к растворителям, бензину, маслам, смазкам. Сплавы поликарбоната с другими полимерами можно перерабатывать литьем под давлением и экструзией. Они применяются в автомобильной, электронной, радио- и электротехнической промышленности, в производстве оборудования, спортивных товаров, корпусов приборов, линз и т.д.

Особый интерес представляют полиэфиркарбонаты (ПЭК), макромолекулы которых содержат одновременно карбонатные и арилатные группы [152, 153]. Такие ПЭК обычно получают заменой части SOCl_2 дихлорангидридами ароматических дикарбоновых кислот [154-161]. Из-за разноразветвленности такие сополимеры аморфны и прозрачны. ПЭК по термическим свойствам превосходит ПК, более устойчивы к гидролизу, меньше подвержены хрупкости, но при этом существенно снижается ударная вязкость.

БСП, полученные сополимеризацией полиарилатов, поликарбонатов, полиэфиркарбонатов с этилен-, диэтилен-, триэтилен- и 1,2-пропиленгликолями обладают эластичностью в сочетании с хорошей прочностью [162]. Относительное удлинение при разрыве в таких БСП может увеличиваться в 6-10 раз по сравнению с исходными ароматическими полиэфирами, однако термические свойства заметно снижаются. Увеличение массовой доли арилатных групп в таких БСП способствует увеличению тепло- и термостойкости [163, 164].

Полиэфиркарбонаты чаще всего получают акцепторно-каталитической поликонденсацией. Описаны получение ПЭК методом межфазной поликонденсации [165, 166, 167].

Описаны сополимеры на основе 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропана и бисфенола 2,4,6-триметилциклогексанон-1 [169, 170]. Такие сополимеры обладают хорошей текучестью и легкостью переработки в изделия.

Получены БСП на основе фосгена, 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропана и 2,2-бис(4-оксифенил)метилдигалогенфенилметана [171], обладающие стабильными электрическими свойствами в широком интервале температур.

Смешанные сополимеры на основе 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропана и 3,3-бис(4-гидроксифенил)фталида с высокими значениями ММ получали фосгенированием методом межфазной поликонденсации. Оптимальное соотношение водной и органической фазы, а также порядок введения фосгена позволили авторам получить сополимеры, обладающие повышенными термическими свойствами [172, 173].

Введение фрагментов триптицендиола-2,5, содержащих антраценовые группировки в макромолекулы ПК способствует повышению температурных характеристик материала за счет стерических препятствий объемных заместителей. Содержание объемных кардовых заместителей «разрыхляет» структуру ПК и улучшает растворимость в ряде органических растворителей. Эти модификации делают поликарбонат более термостойким и растворимым [174].

Для улучшения теплоизоляционных свойств поликарбоната производители добавляют специальные присадки, которые уменьшают теплопроводность материала. Эти присадки также увеличивают срок службы поликарбоната, защищая его от воздействия ультрафиолетовых лучей и других агрессивных воздействий окружающей среды. Важно отметить, что теплоизоляционные свойства поликарбоната зависят от способа его производства. Например, показано, что экструзионный ПК обладает более низкими теплоизоляционными свойствами, чем литьевой ПК [175].

Существуют исследования, посвященные смешанным ПК на основе 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропана, 1,4-гидроксibenзола и 1,4-дибромбензола. Введение звеньев гидроксibenзола и его производных в структуру ПК снижает растворимость, звенья дибромбензола снижает кристалличность со-ПК [176].

Введение 1,4-гидроксibenзола в со-ПК на основе 1,4-дигидрокси-9,10-антрахинона влияет на их гидролитическую стойкость. Предположено, что звенья на основе 1,4-дигидрокси-9,10-антрахинона могут повышать стойкость менее стойких к гидролизу карбонатных групп за счет экранирующего эффекта, создаваемого кардовыми объемными заместителями [177, 178].

Со-ПК с повышенными механическими показателями могут быть получены межфазной поликонденсацией с использованием COCl_2 или в расплаве с использованием дифенилового эфира угольной кислоты или с использованием дифенилкарбоната на основе 1,4-гидроксibenзола, 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропана, а также других ароматических диоксисоединений. Содержание

1,4-гидроксибензола 30-95% моль. С увеличением звеньев на основе 1,4-гидроксибензола увеличивается механическая прочность [179].

Описаны также огнестойкие блок-сополикарбонаты, содержащие остатки тетрагалогензамещенного 1,4-гидроксибензола [180]. Использование доступных и недорогих компонентов, таких как 1,4-гидроксибензол и его различные производные позволяют получать сополимеры и блок-сополимеры с уникальным сочетанием свойств.

Синтезированы и изучены основные свойства сополикарбонатов на основе 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропана, и/или 1,1-бис(4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена и 1,1-бис(3,5-дибром-4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена методом низкотемпературной поликонденсации. Введение полярных атомов брома и полярных ненасыщенных групп атомов $>C=CCl_2$ придает данным сополимерам повышенную огнестойкость и физико-механические свойства [181, 182].

Для улучшения перерабатываемости, снижения показателя текучести расплава используют гликоляты, содержащие фенильные или циклогексильные фрагменты в молекуле, ароматические фосфаты и сульфонамиды [183-186].

Для увеличения эластичности используют композиции ПК с различными каучуками: стирол-акрилонитриловые, бутадиен-стирольные и другие [187-193]. Такие композиты легко перерабатываются, обладают повышенной ударной вязкостью, но может снижаться термическая устойчивость композитов [187-193].

Смеси ПК с АБС-пластиками изучены достаточно подробно. Также были созданы композиции ПК-АБС с добавлением других полимеров для повышения ударопрочности и термостабильности [194, 195].

Описан композит, состоящий из ПК-АБС, ПС, малеинового ангидрида и СПЛ стирола, СПЛ этилена с винилацетатом [196].

Бензотиазольные соединения, бензимидазолы, гидразины, соли алюмосиликатов и трифосфаты являются эффективными термостабилизаторами ПК.

Эти добавки могут также значительно улучшить ударопрочность композиций [197].

В работе в качестве антипирена к смеси ПК и АБС предлагаются разветвленные ароматические силиконовые соединения формулы $(Y)_3SiO-[(Ar)_2SiO]_n-[Si(O)(Ar)O]_m-Si(Y)_3$, где Ar – ароматическая система, Y – концевые функциональные группы [198]. Данные композиты обладают повышенной огнестойкостью.

Разработаны композиты на основе ПК, содержащей углеродные нанотрубки, углеродное волокно, графит, а также диаллилфталат в качестве пластификатора ПК. Образцы, изготовленные методом двухшнековой экструзии с последующим компрессионным формованием, показали хорошую дисперсию наполнителей с некоторой степенью взаимосвязи между разнородными наполнителями. Исследованы микроструктура, электропроводность, теплопроводность и механические свойства. Результаты показали, что добавление диаллилфталата повысило электропроводность и прочность на разрыв композита, снизил температуру переработки на $75^{\circ}C$ [199].

Композит на основе поликарбоната и полиэтилентерефталата (ПЭТ) обладает повышенными физико-механическими свойствами, легче поддается переработке по сравнению с обычным ПК за счет увеличения индекса расплава по сравнению с чистым ПК [200].

Значительное количество работ посвящено исследованию свойств ПК, модифицированного различными фосфоорганическими соединениями. В исследованиях [201-203] использовался промышленный ПК марки ПК-3 для изучения влияния органических производных пентавалентного фосфора на его характеристики. Было выяснено, что введение фосфиновой кислоты немного увеличивает относительное удлинение при разрыве при низких концентрациях. Для фосфината трехвалентного железа данные характеристики остаются примерно на том же уровне [201-203].

Авторы патента [204] предлагают способ формирования абразивостойкого, оптически прозрачного, обладающего адгезией к поликарбонату защитного покрытия. Раствор, состоящий из смеси изопропанола, н-бутанола, аминифункционального триалкоксисилана наносят на монолитный ПК и сушат при определённой температуре.

В патенте [205] на поверхность ПК наносится прозрачный силиконовый лак и два слоя из сплава оксидов индий-олово, между которыми расположен слой золота, при этом внешний слой из сплава оксидов индий-олово покрыт прозрачным слоем из полимерного материала.

Описана полимерная композиция, состоящая из полисульфона и полигидроксиэфира, обладающего низкими значениями вязкости и улучшенной перерабатываемостью [206]. Для улучшения механических характеристик к описанному композиту добавляют армированный углеродный волокнистый наполнитель [207].

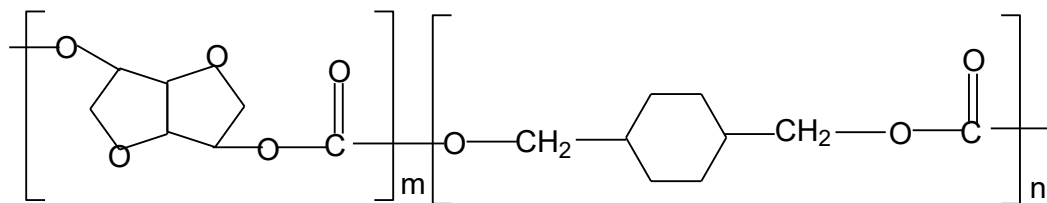
Для получения мембран из полисульфона авторы [208] в раствор полимера в N-метилпирролидоне вводят наночастицы фракцией 100 нм из измельченных спрессованных гранул микроцеллюлозы. Для получения готовой мембраны матрицу обрабатывают 40-60% раствором H_2SO_4 в течение определенного времени, промывают в воде и сушат. Такой способ позволяет получать мембраны из полисульфона с коэффициентом задерживания загрязнителей 90% и выше.

Заявлен способ получения сополиэфиркетонов на основе 4,4'-дигидроксибензофенона, 4,4'-дифторбензофенона, 4,4'-дигидроксидифенилпропана. Высокие эксплуатационные показатели сополиэфиркетонов позволяет использовать их в 3D печати [209].

Методом межфазной поликонденсации 9,9-бис[4-(4-хлорформилфенокси)фенил]ксантена с различными бисфенолами, содержащими изопропилиденный, гексафторизопропилиденный, 1-фенилэтилиденный, дифенилметановый фрагменты, синтезирован ряд новых полиарилатов, содержащих

кардоксантеновые, циклогексановые и ксантеновые структуры. Высокомолекулярные полиарилаты со среднечисленной молекулярной массой и индексом полидисперсности в пределах 30,1–35,3 и 1,82–2,17 соответственно имели высокие температуры стеклования в диапазоне от 226°C до 261°C и температуры 10% потери массы находились в интервале температур 421–452°C, коксовый остаток более 45% при 700°C в среде азота. Все полиарилаты были аморфными легко растворимыми во многих растворителях при комнатной температуре и образовывали прочные, прозрачные и гибкие пленки с пределом прочности 85,6–108,3 МПа, удлинением при разрыве 2–3 % и модулем упругости 7–9 ГПа [210].

Изучены вязкоупругие свойства сополикарбонатов, содержащих изосорбид (ИСБ) и циклогександиметанол (ЦДМ), в зависимости от содержания последних, формулы:



В стеклообразном состоянии β -дисперсия четко фиксировалась в динамических механических спектрах. Модуль упругости E' при комнатной температуре увеличивался с увеличением содержания ИСБ, а температура стеклования T_g , т.е. пиковая температура α -дисперсии, увеличивалась с увеличением содержания ИСБ. По колебательному модулю сдвига было обнаружено, что модуль упругого плато уменьшается с увеличением содержания ИСБ [211].

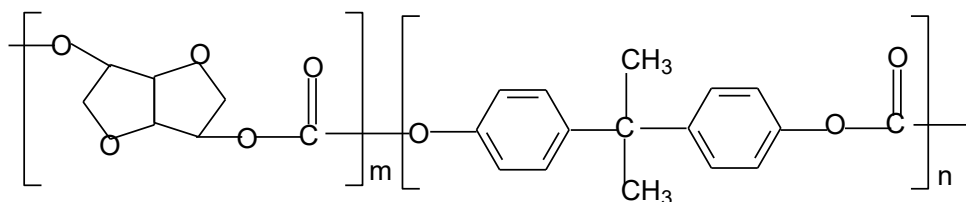
Методом поликонденсации в расплаве с использованием метилата натрия (NaOMe) в качестве катализатора был синтезирован ряд сополикарбонатов, гидрированного бисфенола А (ГБФА) и дифенилкарбоната (ДФХ). С использованием катализатора NaOMe были получены высокомолекулярные

сополикарбонаты ISB/НВРА ($M_w=73000-103000$ г/моль). Введение термостабильного и гибкого НВРА улучшило термическую стабильность сополикарбонатов и гибкость полимерных цепей [212].

Методом переэтерификации в расплаве синтезирован сополикарбонат с использованием в качестве сырья дифенилкарбоната, изосорбида (циклический диол) и 1,4-циклогександиметанола (ЦГДМ) при температуре 240°C под вакуумом.

Состав и структуру сополимера определяли с помощью ИК- Фурье и анализа ^1H ЯМР. Анализы ДСК и ТГА показали, что введение в изосорбидную поликарбонатную цепь ЦГДМ эффективно снижает температуру стеклования полимера без снижения температуры термического разложения. Температуру стеклования сополимера можно контролировать путем введения ЦГДМ. Сополимер обладает высоким светопропусканием ($>91,5\%$). При содержании ЦГДМ 30 мол.% температура стеклования (T_g) сополимера составляет $132,2^\circ\text{C}$, температура термического разложения $>350^\circ\text{C}$, показатель преломления 1,4960, коэффициент пропускания 91,6% [213].

Синтезированы сополикарбонаты на основе изосорбида, бисфенола А и дифенилкарбоната с использованием нескольких катализаторов переэтерификацией. Сополимеры с наибольшей молекулярной массой были получены с использованием N,N-диметиламинопиридина в качестве катализатора:



Модули упругости полимеров составляли от 2,3 до 3,5 ГПа при 25°C , а модули растяжения – 1,7–2,6 ГПа, увеличиваясь с увеличением содержания изосорбида [214].

Ароматические сополикарбонаты, имеющие боковые малеимидные группы, были синтезированы поликонденсацией в растворе БФА-МА или различных смесей БФА-МА и бисфенола-А (БФА) с трифосгеном в сухом дихлорметане в присутствии триэтиламина в качестве основания.

Приведенная вязкость и среднечисленная молекулярная масса сополикарбонатов находились в диапазоне 0,46–0,66 дл/г и 24600–36700 соответственно, что указывает на образование полимеров с достаточно высокой молекулярной массой. Из растворов данных сополикарбонатов в хлороформе можно получить прочные, прозрачные и гибкие пленки. Сополикарбонаты были охарактеризованы с помощью ИК-Фурье, ¹H ЯМР, ¹³C ЯМР спектроскопии, РФА, ТГА и ДСК анализа [215].

Авторами [216] предложен метод получения высокоэффективных композиционных материалов простым синтетическим методом, который включает процесс сшивания поливинилового спирта (ПВС) с предшественником полисульфона (мПСФ), функционализированного альдегидом, что обеспечивает высокую совместимость между полимерными компонентами и компонентами наполнителя. Полученные таким образом материалы сравнивались с материалами на основе поливинилового спирта и тех же наполнителей (мМУНТ) с целью установления влияния полимерной матрицы на свойства композитов. Количество мМУНТ варьировалось в полимерных матрицах от 0,5 до 5 мас.% [216].

Синтезирован п-карбоксифеноксиметилполисульфон (CPMPSF) в две стадии: первая-хлорметилирование полисульфона (PSF) с помощью генерируемого *in situ* хлорметильного радикала в присутствии хлорида олова в тетрахлорэтаноле и вторая - реакция хлорметилированного PSF с п-гидроксibenзойной кислотой в присутствии карбоната калия в диметилформамиде. Структуры модифицированных полисульфонов подтверждены методами элементного анализа, ИК, ¹H-ЯМР и ¹³C-ЯМР.

Полученные полисульфоны предложены в качестве мембран. Мембраны были охарактеризованы по размеру пор, потоку чистой воды, а также

потоку и непроницаемости для растворов полиэтиленгликоля (ПЭГ) с различной молекулярной массой и раствора хлорида натрия [217].

Проанализированы оптические, диэлектрические и проводящие свойства новых фосфор-модифицированных полисульфонов с различной степенью замещения, полученных из хлорметилированных полисульфонов. Природа механизмов релаксации установлена на основе результатов диэлектрических измерений. В образцах наблюдались две релаксации: γ -релаксация, при которой энергия активации незначительно меняется со степенью замещения, и β -релаксация - с более высокой кажущейся энергией активации при меньших степенях замещения. Показано, что механизм проводимости в модифицированном фосфором полисульфоне обусловлен электронными переходами и что модель, основанная на представлении энергетической запрещенной зоны, может быть подходящей для объяснения температурной зависимости электропроводности [218].

Растворимые сополисульфониимиды синтезированы двухстадийным высокотемпературным методом. В качестве диаминов использовали бис[4-(3-аминофенокси)фенил]сульфон и 3,3'-диаминодифенилсульфон, в качестве диангидридов - 3,3',4,4'-дифенилсульфонтетракарбоксильный, пиромеллитовый и 2,3,3',4'-диангидрид тетракарбоксидифенилоксида. Полученные сополисульфониимиды предложены в качестве мембран [219].

Синтезированы ароматические гибкоцепные сополисульфоны, в которых при небольших содержаниях метиленовых и пара-ксилиленовых групп основные свойства полисульфона сохраняются [220].

Разработка новых видов полимеров требует значительных инвестиций, и поэтому осуществляется в основном крупными компаниями с достаточными финансовыми ресурсами. В целом, развитие новых материалов будет происходить за счет модификации уже существующих продуктов, а не за счет создания совершенно новых полимеров.

Следовательно, создание новых сополимеров и блок-сополимеров на основе промышленных ароматических полиэфиров, содержащих арилатные,

карбонатные, сульфоновые, кетонные и другие функциональные группы, а также вопросы оптимизации методов синтеза различных ароматических полиэфиров, все еще актуальны и требуют дальнейших разработок.

Таким образом, ароматические полиэфиры такие как полиэфирарилаты, полиэфирсульфоны, поликарбонаты, поликетоны являются перспективными полимерами для создания конструкционных материалов различного назначения. Свойства таких полиэфиров зависит как от основного, так и кислотного компонентов. Широкие возможности для создания новых, с необычными свойствами полиэфиров открывает способы сополиконденсации. Перспективным направлением остается также создание новых мономеров, способных вступать в реакции поликонденсации [221-227]. Весьма интересны и перспективны возможности использования известных и новых мономеров, производных трихлоруксусного альдегида. На сегодняшний день получено большое количество полимеров различного класса на основе производных трихлоруксусного альдегида [228-240].

Анализ литературы показал, что ароматические простые и сложные полиэфиры относятся к востребованным материалам. Благодаря уникальным свойствам они находят широкое применение в различных отраслях. С учетом всего вышесказанного, работа направлена на получение и изучение свойств новых мономеров на основе трихлоруксусного альдегида и его различных производных; синтез новых ароматических сложных и простых полиэфиров, содержащие различные функциональные группы, изучение связи между их химическим составом и основными свойствами.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Методики очистки исходных веществ

За основные показатели чистоты реагентов и растворителей брались степени совпадения (или отличия) найденных температур плавления, кипения и показателя преломления с показателями в литературе (таблица 4).

Таблица 4

Константы растворителей и реагентов

Растворитель	Сокращенное обозначение	Показатель преломления, n_D^{20}	$T_{\text{кип.}}$, °C
N,N-Диметилацетамид	ДМАА	1,4673	165-166
Диметилсульфоксид	ДМСО	1,4783	189
Хлорбензол	ХБ	1,5248	132
Метилбензол	МБ	1,4969	109-110
Трихлорметан	ТХМ	1,4455	60-61
Этанол	Этанол	1,3611	78
Ацетон	А	1,3591	55-56
Уксусный ангидрид	-	1,3906	136-140
Пиридин	-	-	114-115
Реагенты	Сокращенное обозначение	Молярная масса, г/моль	Температура плавления, °C
1,1-ди(4-хлорфенил)-2,2-дихлорэтен	ДДЕ	318,0218	89
1,1-бис(4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтен	С-2	281,1405	150
1,1-бис(3,5-дибром-4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтен	ТБС-2	596,7224	213

Все растворители, жидкие реагенты, кристаллические вещества очищались с использованием известных методик, описанных в источниках [241-257], где проводили для веществ с высокой температурой кипения вакуумную перегонку, а для остальных - обычную перегонку, разделяя последние на разные фракции.

Карбонаты K и Na марки «химически чистый»

Мелкоизмельченные карбонаты K и Na марки «химически чистый» предварительно измельчали и прокаливали при 300⁰C в течение суток.

Проба Бейльштейна

Проба образца, находящегося на предварительно прокаленной медной проволоке, вносится в пламя газовой горелки. Хлориды и бромиды меди окрашивают пламя в сине-зеленый цвет, интенсивность и продолжительность (1-2 с) окраски зависит от количества (содержания) галогенов.

Определение гидроксидных групп методом ацетилирования

В колбу помещают 0,2 г исследуемого олигомера, взвешенного с точностью до 0,0002 г, добавляют 10 мл ацетилирующей смеси, присоединяют обратный холодильник, сверху закрытый пробкой с хлоркальциевой трубкой. Смесь нагревают в течение 15 минут, вливают 30 мл дистиллированной воды и титруют 0,5 н раствором КОН в присутствии 5-8 капель раствора фенолфталина до явно розовой окраски, не исчезающей в течение 1 минуты.

Содержание НО-групп X (масс.%) рассчитывали по формуле:

$$X = \frac{(a - b) \cdot 0,0085 \cdot 100}{g}$$

где: a – количество 0,5 н раствора КОН, израсходованного на титрование контрольного опыта, мл; b – количество 0,5 н раствора КОН, израсходованного на титрование пробы, мл; g – навеска полимера; 0,0085 – количество гидроксидных групп, соответствующее 1 мл 0,5 н раствора КОН, г.

Ацетилирующую смесь готовят перед каждым исследованием.

2.2. Методики синтеза мономеров и полимеров

2.2.1. Методика синтеза мономера 1,1-ди-4[4' {1'1''-диоксиди-фенил-2'2''-дихлор)этенил}феноксифенил]-2,2-дихлорэтена (ДДЕ-С-2)

В коническую колбу, с мешалкой, холодильником и ловушкой Дина-Старка, вносят 14,0560 г 1,1-бис(4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена, 80 мл ДМСО и 25 мл толуола. Температуру повышают до 70°C и растворяют мономер. Далее в реакционную массу вносят 6,34 мл 15,8 н (0,1 моль) раствора NaOH и при 130-140°C отгоняют воду вместе с толуолом. После полной отгонки воды, затем и толуола, при 80-90°C вносят 7,95 г 1,1-ди(4-хлорфенил)-2,2-дихлорэтена. Реакцию проводят в течение 3 часов при 150-160°C. Конечный продукт реакции разбавляют 70-80 мл ДМСО и выливают в литровый стакан с водой, подкисленной HCl. Синтезированный мономер отделяют от фильтрата и отмывают от следов хлора. Продукт поликонденсации сушат открыто в атмосфере воздуха при 70- 80°C и далее под вакуумом 24 часа до постоянной массы.

Синтезированный мономер 1,1-ди-4[4' {1'1''-диоксиди-фенил-2'2''-дихлор)этенил}феноксифенил]-2,2-дихлорэтен имеет вид мелкого порошка со светло-коричневым оттенком, с количественным выходом (до 97%) и ММ=807,38. Доля OH-групп составляет 4,19%, а хлора – 26,35%. На инфракрасных спектрах наряду с эфирной (-O-) связью имеются дихлорэтиленовые и гидроксильные группы (920-940, 980 и 3600-3300 см⁻¹), соответственно.

2.2.2. Методика синтеза мономера 1,1-ди-4[4' {1'1''-диоксидифенил-2'2''-дихлор) 4''-гидрокси-3'',5''-дибромэтенил}феноксифенил]-2,2-дихлорэтена (ДДЕ-ТБС-2)

В коническую колбу вносят 29,8363 г 1,1-бис(3,5-дибром-4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтен, 80 мл ДМСО и 25 мл толуола, 6,34 мл 15,8 н (0,1 моль) раствора NaOH и при 130-140°C отгоняют воду вместе с толуолом. После полной отгонки воды, затем и толуола, при 80-90°C вносят 7,95 г 1,1-ди(4-хлорфенил)-2,2-дихлорэтен. Реакцию проводят в течение 3 часов при 150-160°C.

Конечный продукт реакции разбавляют 70-80 мл ДМСО и выливают в литровый стакан с водой, подкисленной HCl. Синтезированный мономер отделяют от фильтрата и отмывают от следов хлора. Продукт поликонденсации сушат открыто в атмосфере воздуха при 70- 80°C и далее под вакуумом 24 часа до постоянной массы.

Синтезированный мономер 1,1-ди-4[4' {1'1''-диоксидифенил-2'2''-дихлор)4''-гидрокси-3'',5''-дибромэтинил} феноксифенил]-2,2-дихлорэтен имеет вид мелкодисперсного порошка со светло-коричневым оттенком, с количественным выходом (до 98%) и ММ=1446,62. Доля ОН-групп составляет 2,34%, а хлора – 14,7%. На инфракрасных спектрах наряду с эфирной (-О-) связью имеются дихлорэтиленовые, гидроксильные и -Ar-Br группы (920-940, 980, 3600-3300 и 680-690 см⁻¹), соответственно.

2.2.3. Методика синтеза полиэфирарилатов на основе мономера ДДЕ-С-2 и дихлорангидридов фталевых кислот

8,0740 г (0,01 моля) 1,1-ди-4[4' {1'1''-диоксидифенил-2'2''-дихлор)этинил} феноксифенил]-2,2-дихлорэтена, 40 мл 1,2-дихлорэтана и 2,82 мл триэтиламина загружают в стеклянный реактор, где происходит перемешивание. После полного растворения мономера добавляют смесь эквимольного количества хлорангидридов фталевых кислот в количестве 2,03 г (можно провести реакцию и с отдельным хлорангидридом одной из кислот). Низкотемпературную акцепторно-каталитическую поликонденсацию завершают за один час.

В зависимости от вязкости полученного раствора его разбавляют одним из низкокипящих хлорированных растворителей, предпочтительно хлороформом. Полимер высаживается в изопропанол, его промывают не менее двух раз новыми порциями того же осадителя и еще многократно дистиллированной водой до исчезновения следов хлора в фильтрате и сушат на открытом воздухе сутки, а также под вакуумом при 70⁰ С столько же. Полиэфирарилат получается количественно в виде порошка или волокон, в зависимости от степени разбавления раствора полимера и его молекулярной массы, светло-желтого

цвета с показателями приведенной вязкости в пределах 0,7-1,5 дл/г (для 0,5 %-ного раствора полимера в хлороформе).

2.2.4. Методика синтеза полиэфиркарбоната на основе мономера ДДЕ-С-2 и бисхлорформиата бисфенола А

8,0740 г (0,01 моля) 1,1-ди-4[4' {1'1''-диоксидифенил-2'2''-дихлор)этенил} феноксифенил]-2,2-дихлорэтена, 40 мл 1,2-дихлорэтана и 2,82 мл триэтиламина загружают в стеклянный реактор, где происходит перемешивание.

После полного растворения мономера добавляют 3,5310 г. бисхлорформиата бисфенола А. Низкотемпературную акцепторно-каталитическую поликонденсацию завершают за один час.

В зависимости от вязкости полученного раствора последнего разбавляют одним из низкокипящих хлорированных растворителей, предпочтительно хлороформом. Полимер высаждается в изопропанол, его промывают не менее двух раз новыми порциями того же осадителя и еще многократно дистиллированной водой до исчезновения следов хлора в фильтрате и сушат на открытом воздухе сутки, а также под вакуумом при 70 °С столько же.

Полиэфиркарбонат получается количественно в виде порошка или волокон, в зависимости от степени разбавления раствора полимера и его молекулярной массы, светло-желтого цвета с показателями приведенной вязкости в пределах 0,9-1,2 дл/г (для 0,5 %-ного раствора полимера в хлороформе).

2.2.5. Методика синтеза полиэфирсульфона на основе мономера ДДЕ-С-2 и 4,4'-дихлордифенилсульфона

В коническую колбу вносят 8,0740 г (0,01 моля) 1,1-ди-4[4' {1'1''-диоксидифенил-2'2''-дихлор)этенил} феноксифенил]-2,2-дихлорэтен, 80 мл диметилсульфоксида и 25 мл хлорбензола. В атмосфере азота, постоянно перемешивая, температуру реакционной массы повышают до 70°С и растворяют мономер. Далее в реакционную массу вносят 1,121 г (0,02 моль) КОН и при 130-140°С отгоняют воду вместе с хлорбензолом.

После полной отгонки воды с хлорбензолом, при 80-90°C вносят 2,8719 г (0,01 моль) 4,4'-дихлордифенилсульфона. Реакцию проводят в течение 4 часов в кипящем диметилацетамиде. Конечный продукт реакции разбавляют 70-80 мл ДМАА и выливают в литровый стакан с изопропанолом. Полученный полиэфирсульфон отфильтровывают и отмывают от следов хлора дистиллированной водой многократно. Продукт поликонденсации сушат открыто в атмосфере воздуха при 70-80°C и далее под вакуумом 24 часа до постоянной массы.

Полиэфирсульфон получается количественно в виде порошка или волокон, в зависимости от степени разбавления раствора полимера и его молекулярной массы, светло-коричневого цвета с показателями приведенной вязкости в пределах 0,7-1,1 дл/г (для 0,5 %-ного раствора полимера в хлороформе).

2.2.6. Методика синтеза полиэфирарилатов на основе ДДЕ-ТБС-2 и дихлорангидридов фталевых кислот

14,4665 г (0,01 моля) 1,1-ди-4[4' {1'1''-диоксидифенил-2'2''-дихлор) 4''-гидрокси-3'',5''-дибром-этенил} феноксифенил]-2,2-дихлорэтена, 40 мл 1,2-дихлорэтана и 2,82 мл триэтиламина загружают в стеклянный реактор, где происходит перемешивание. После полного растворения мономера добавляют смесь эквимольного количества хлорангидридов фталевых кислот в количестве 2,03 г (можно провести реакцию и с отдельным хлорангидридом одной из кислот).

В зависимости от вязкости полученного раствора разбавляют одним из низкокипящих хлорированных растворителей, предпочтительно хлороформом. Полимер высаждается в изопропанол, его промывают не менее двух раз новыми порциями того же осадителя и еще многократно дистиллированной водой до исчезновения следов хлора в фильтрате и сушат на открытом воздухе сутки, а также под вакуумом при 70°C столько же. Полиэфирарилат получается количественно в виде порошка или волокон, в зависимости от степени разбавления раствора полимера и его молекулярной массы, желтого цвета с

показателями приведенной вязкости в пределах 0,5-1,0 дл/г (для 0,5 %-ного раствора полимера в хлороформе).

2.2.7. Методика синтез полиэфиркарбоната на основе мономера ДДЕ-ТБС-2 и бисхлорформиата бисфенола А

14,4665 г (0,01 моля) мономера 1,1-ди-4[4' {1'1''-диоксидифенил-2'2''-дихлор) 4''-гидрокси-3'',5''-дибромэтенيل} феноксифенил]-2,2-дихлорэтена, 40 мл 1,2-дихлорэтана и 2,82 мл триэтиламина загружают в стеклянный реактор, где происходит перемешивание. После полного растворения мономера добавляют 3,5310 г бисхлорформиата бисфенола А.

В зависимости от вязкости полученного раствора последнего разбавляют одним из низкокипящих хлорированных растворителей, предпочтительно хлороформом. Полимер высаждается в изопропанол, его промывают не менее двух раз новыми порциями того же осадителя и еще многократно дистиллированной водой до исчезновения следов хлора в фильтрате и сушат на открытом воздухе сутки, а также под вакуумом при 70⁰С столько же.

Полиэфиркарбонат получается количественно в виде порошка или волокон, в зависимости от степени разбавления раствора полимера и его молекулярной массы, светло-желтого цвета с показателями приведенной вязкости в пределах 0,9-1,3 дл/г (для 0,5 %-ного раствора полимера в хлороформе).

2.2.8. Методика синтеза полиэфирсульфона на основе мономера ДДЕ-ТБС-2 и 4,4'-дихлордифенилсульфона

В коническую колбу вносят 14,389 г 1,1-ди-4[4' {1'1''-диоксидифенил-2'2''-дихлор) 4''-гидрокси-3'',5''-дибромэтенил} феноксифенил]-2,2-дихлорэтена, 80 мл диметилацетамида (ДМАА) и 40 мл хлорбензола. В атмосфере азота и, постоянно перемешивая, температуру реакционной массы повышают до 70⁰С и растворяют мономер. Далее в реакционную массу вносят 1,120 г КОН и при 130-140⁰С отгоняют воду вместе с хлорбензолом.

После полной отгонки воды с хлорбензолом, при 80-90°C вносят 2,8720 г 4,4'-дихлордифенилсульфона. Реакцию проводят в течение 6 часов в кипящем диметилацетамиде. Конечный продукт реакции разбавляют 70-80 мл ДМАА и выливают в литровый стакан с изопропанолом. Полученный полиэфирсульфон отфильтровывают и отмывают от следов хлора дистиллированной водой многократно. Продукт поликонденсации сушат открыто в атмосфере воздуха при 70- 80°C и далее под вакуумом 24 часа до постоянной массы.

Полиэфирсульфон получается количественно в виде порошка или волокон, в зависимости от степени разбавления раствора полимера и его молекулярной массы, светло-коричневого цвета с показателями приведенной вязкости в пределах 0,6-0,9 дл/г (для 0,5 %-ного раствора полимера в хлороформе).

2.2.9. Методика синтеза полиэфирсульфона на основе смеси мономеров ДДЕ-С-2 и ДДЕ-ТБС-2 и 4,4'-дихлордифенилсульфона в N,N-диметилацетамиде

В коническую колбу вносят 4,0389 г 1,1-ди-4[4' {1'1''-диоксидифенил-2'2''-дихлор)этенил} фенокси-фенил]-2,2-дихлорэтена, 7,1920 г 1,1-ди-4[4' {1'1''-диоксидифенил-2'2''-дихлор)4''-гидрокси-3'',5''-дибромэтеил} феноксифенил]-2,2-дихлорэтена, 700 мл диметилацетамида и 40 мл хлорбензола. В атмосфере азота, постоянно перемешивая, температуру реакционной массы повышают до 70°C и растворяют мономер, вносят 1,7970 г K₂CO₃ и при 160-170°C отгоняют воду вместе с хлорбензолом.

После полной отгонки воды с хлорбензолом, при 80-90°C вносят 2,8720 г 4,4'-дихлордифенилсульфона. Реакцию проводят в течение 6 часов в кипящем диметилацетамиде. Конечный продукт реакции разбавляют 70-80 мл ДМАА и выливают в литровый стакан с горячей водой, подкисленной HCl. Выпавший в осадок полимер отделяют от фильтрата и отмывают от следов хлора дистиллированной водой многократно. Продукт поликонденсации сушат открыто в атмосфере воздуха при 70-80°C и далее при 120°C под вакуумом 24 часа (до постоянной массы).

Полиэфирсульфон получается количественно в виде порошка или волокон, в зависимости от степени разбавления раствора полимера и его молекулярной массы, светло-коричневого цвета с показателями приведенной вязкости в пределах 0,6-0,9 дл/г (для 0,5 %-ного раствора полимера в хлороформе).

2.2.10. Методика синтеза полиэфирсульфона на основе смеси мономеров ДДЕ-С-2 и ДДЕ-ТБС-2 и 4,4'-дихлордифенилсульфона в диметилсульфоксиде

В коническую колбу вносят 4,0389 г 1,1-ди-4[4' {1'1''-диоксидифенил-2'2''-дихлор)этенил} феноксифенил]-2,2-дихлорэтена, 7,1920 г 1,1-ди-4[4' {1'1''-диоксидифенил-2'2''-дихлор)4''-гидрокси-3'',5''-дибромэтенил} феноксифенил]-2,2-дихлорэтена, 70 мл ДМСО и 40 мл толуола. Температуру реакционной массы повышают до 70°C и растворяют мономер. Далее в реакционную массу вносят 20,5 мл 9,77 н раствора NaOH и при 140-150°C отгоняют воду вместе с толуолом.

После полной отгонки воды с толуолом, при 80-90°C вносят 2,8720 г 4,4'-дихлордифенилсульфона. Реакцию проводят в течение 6 часов в кипящем диметилацетамиде. Конечный продукт реакции разбавляют 70-80 мл ДМСО и высаждают в горячую воду, подкисленную HCl или щавелевой кислотой. Выпавший в осадок полимер отделяют от фильтрата и очищают от следов хлора дистиллированной водой многократно. Продукт поликонденсации сушат открыто в атмосфере воздуха при 70- 80°C и далее при 120°C под вакуумом 24 часа (до постоянной массы).

Полиэфирсульфон получается количественно в виде порошка или волокон, в зависимости от степени разбавления раствора полимера и его молекулярной массы, светло-коричневого цвета с показателями приведенной вязкости в пределах 0,7-1,1 дл/г (для 0,5 %-ного раствора полимера в хлороформе).

2.3. Методики инструментальных исследований мономеров, олигомеров и полимеров

Определение приведенной вязкости

Одним из основных показателей полимера является приведенная вязкость его раствора. Ее измеряют вискозиметром Освальда, погруженным в термостат при $T=25\pm0,1^{\circ}\text{C}$, для раствора полимера в количестве 0,1 г, растворенного вещества в 20 мл соответствующего органического растворителя по следующим формулам:

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

Определение элементного анализа

Содержание атомов серы и углерода определяли с помощью анализатора элементов MultiEA200CS фирмы AnalyticJena (Германия).

Определение содержания серы, хлора и брома проводили также рентгенофлуоресцентным методом с использованием волнового рентгенофлуоресцентного спектрометра ARL ADVANT'X фирмы Thermo Fisher SCIENTIFIC (Швейцария).

Определение водопоглощения [252]

Водопоглощение определяли согласно ГОСТ 4650-80 (Пластмассы. Методы определения водопоглощения). Образцы погружали в дистиллированную воду при температуре $23\pm2^{\circ}\text{C}$ в течение 24 часов. По истечении времени образцы вынимали из воды, сушили между листами фильтровальной бумаги (не более 1 мин) и взвешивали и определяли водопоглощение в % по формуле:

$$X = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100\%$$

где: m_1 – масса образца до выдержки, г

m_2 – масса образца после выдержки, г.

Исследование химической стойкости [253]

Стойкость полученных полимеров к агрессивным средам определяли по потере массы пленочных образцов в виде диска диаметром $5 \cdot 10^{-3}$ м в течение

определенного времени по стандарту (ГОСТ 12020-72). По ГОСТ 12020-2018 «Методы определения стойкости к действию химических сред» [253] исследования проводили на образцах в виде гранул, полученных экструзией. Время выдержки - 24 часа и 1 неделя. Образцы после испытаний многократно промывают дистиллированной водой и сушат между листами фильтровальной бумаги. Изменения массы Δm образца вычисляют по формуле:

$$\Delta m = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100\%$$

где: m_1 – масса образца до выдержки, г

m_2 – масса образца после выдержки, г

Исследование реологических характеристик

Для оценки ПТР расплавов использовали вискозиметр ИИРТ-5.

Перерабатываемость полиэфиров литьем под давлением оценивали по ПТР по формуле:

$$ПТР = \frac{600 \cdot m}{t}$$

где m – масса выдавленного через капилляр полимера, г;

t – интервал времени между двумя отсечениями, с.

Определение механических характеристик

Определение твердости [254]

На дюрометре Hildebrand по ГОСТ 24621-91 исследовалась твердость по Шору (шкала D) проводили согласно ГОСТ 24621-91 на дюрометре Hildebrand. Подготовку образцов проводили согласно по ГОСТ 12423-2013.

Определение ударной вязкости по Изоду [255]

Ударную вязкость полимеров по Изоду определяли согласно ГОСТ 19109-84 «Метод определения ударной вязкости по Изоду».

Определение деформационно-прочностных характеристик [256]

Деформационно-прочностные свойства синтезированных полиэфиров определяли по ГОСТ 11262-80 «Метод испытания на растяжение».

Модуль упругости при разрыве E_p вычисляли, используя выражение:

$$E_p = \frac{(F_2 - F_1) \cdot l_0}{A_0 \cdot (\Delta l_1 - \Delta l_0)}$$

где F_1 и F_2 – нагрузки, соответствующие относительным удлинениям 0,1 % и 0,3 %, соответственно, Н; l_0 – расчетная длина образца, мм; A_0 – площадь начального поперечного сечения образца, мм²; Δl_1 и Δl_0 – удлинение, соответствующие нагрузкам F_1 и F_2 , соответственно, мм.

Определение кислородного индекса (КИ) [257]

Значения кислородного индекса полимеров определяли по ГОСТ 21793-76 «Метод определения кислородного индекса».

Значения кислородного индекса (КИ) в % вычисляют по формуле:

$$\text{КИ} = \frac{V_{O_2}}{V_{O_2} + V_{N_2}} \cdot 100$$

где V_{O_2} – объем O_2 , ; V_{N_2} – объемный расход азота.

ГЛАВА 3. ПОЛУЧЕНИЕ И ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОНО- МЕРОВ И АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ

3.1. 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

Отличаясь своей высокой химической активностью в поликонденсационных процессах, ароматические диоксисоединения находят широкое применение при получении различных высокомолекулярных соединений широкого назначения и это объясняется тем, что исходными продуктами для этих диоксисоединений являются относительно простые и доступные ароматические соединения органического характера. Последние могут быть как насыщенного строения с различными функциональными группами, так и с кратными химическими связями. Мономеры из подобных органических соединений, благодаря своей структуре, позволяют существующими методами синтеза получить высокомолекулярные линейные и пространственно-структурированные полимеры с комплексом эксплуатационных свойств. Однако, быстрые темпы развития техники все время ставит перед наукой и производством задачи создания материалов специального назначения с определенными повышенными характеристиками, а это значит, что необходимо синтезировать многочисленные разнообразные мономеры и олигомеры, использование которых позволит решить поставленную задачу.

Подробный анализ по методикам получения различных диоксисоединений и дигалогенидов в качестве мономеров для поликонденсации, содержащих дихлорэтиленовые группы, нами проведен в работах [226, 227]. В качестве исходных органических соединений здесь в основном приведены хлораль и ДДТ (дихлордифенилтрихлорметилметан). Одновременно здесь решается и

вопрос утилизации запасов указанных органических соединений, представляющих определенную опасность для окружающей среды.

Для дальнейшего использования в поликонденсационных процессах через несколько этапов синтеза 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). Мономеры представляют собой диоксисоединения с концевыми гидроксильными группами.

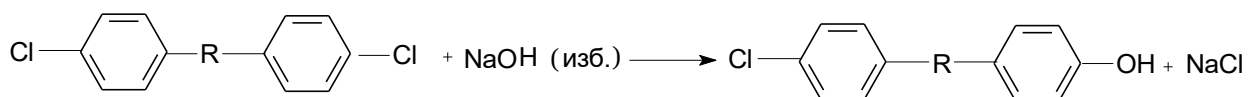
Поскольку исходные диоксисоединения химически малоактивны, действием концентрированных растворов NaOH на концевые фенольные группы превращаем их в фенолятные, которые существенно активнее в конденсационных процессах. Указанную стадию синтеза можно иллюстрировать следующим образом:



где: X = H, в случае 1,1-бис(4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена;

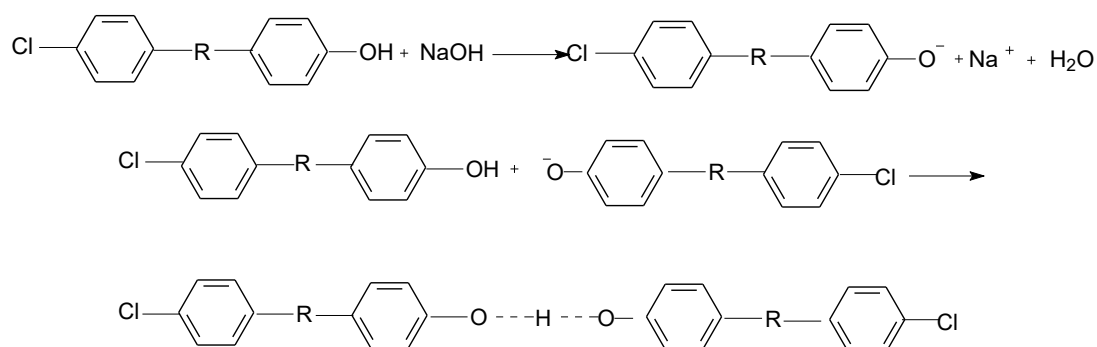
X = Br, в случае 1,1-бис(3,5-дибром-4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена.

Фенольные концевые группы переводили в фенолятные используя 2 моля щелочи на 1 моль каждого бисфенола. При использовании растворов щелочи наиболее трудной задачей является точное (эквимольное) соблюдение соотношения бисфенола и щелочи. При этом недостаток щелочи может привести к обрыву цепи за счет образования монофенолятов:



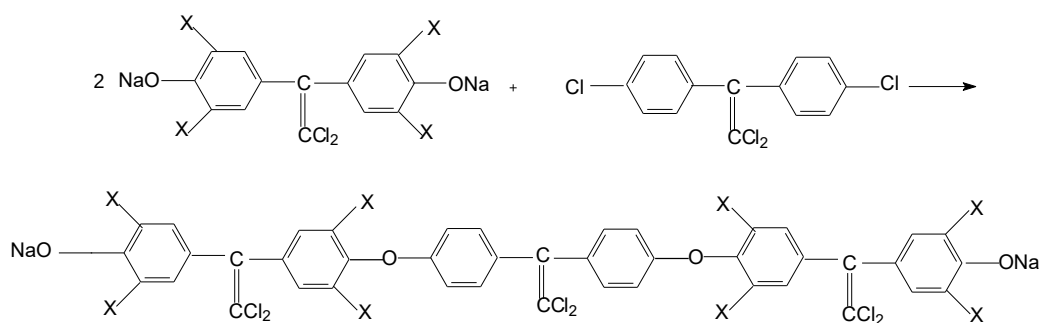
Образующаяся соль плохо растворима в ДМСО и выпадает в осадок, что приводит к необратимости данной реакции.

Возможно также образование компонента за счет сопряжения между фенольной и фенолятной группами. Вышеописанное можно проиллюстрировать нижеследующими схемами:



Нарушение эквимольности в сторону щелочи приводит к тому, что на втором этапе синтеза дигалогенид 1,1-ди(4-хлорфенил)-2,2-дихлорэтен подвергается гидролизу, что существенно нарушает соотношение галогенидов, активированных дихлорэтиленовой группой, и диоксисоединений, переведенных в феноксидные анионы, в сторону последних.

На этапе взаимодействия 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''-диоксиди-фенил-2'2''-дихлор}этенил] феноксифенил]-2,2-дихлорэтена (ДДЕ-С-2) или мономер 1,1-ди-4[4' {1'1''-диоксидифенил-2'2''-дихлор}4''-гидрокси-3'',5''-дибром-этенил] феноксифенил]-2,2-дихлорэтена с фенолятными группами (ДДЕ-ТБС-2), а последние в кислой среде легко переводятся в гидроксильные группы (2 стадия):



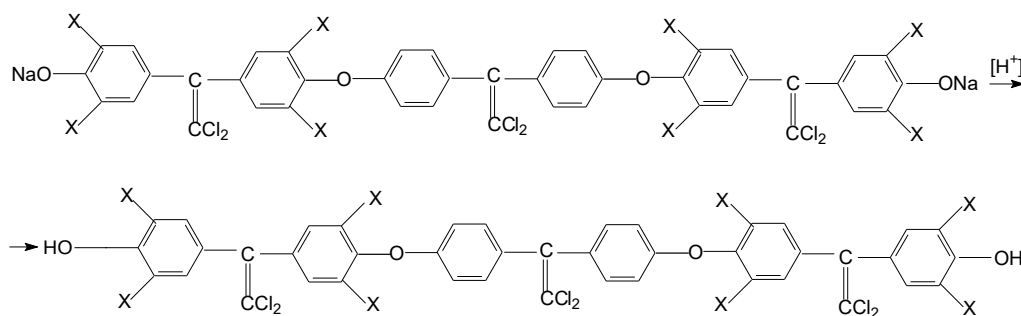
Реакцию проводили в диметилсульфоксиде, в присутствии в качестве азеотропообразователя толуола.

Наличие воды в реакционной системе также отрицательно влияет на ход реакции за счет конкурирующей побочной реакции. При этом наряду с соединениями с фенолятными группами могут образоваться продукты с концевыми галогенидными группами.

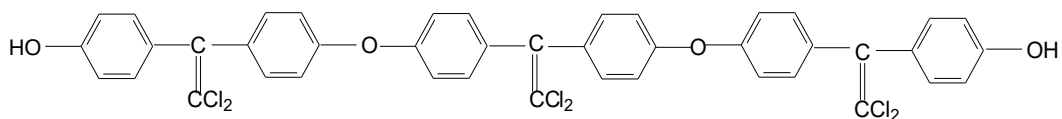
Согласно [51], из числа использованных органических растворителей для получения указанных выше мономеров наиболее подходящим является диметилсульфоксид, в котором хорошо растворимы как исходные мономеры, так и конечные продукты, в том числе и промежуточные феноляты. Следует отметить, что и температурный режим синтеза в 160-165 °С также способствует интенсивному прохождению синтеза и не приводит к разложению используемый растворитель. В других растворителях появляются проблемы с растворимостью, необходимостью высокой температуры синтеза и отмывкой конечного продукта от растворителя.

Как показатель технологичности процесса и его завершения обычно выступают такие показатели, как количественный выход и значения приведенной вязкости конечного продукта. Они во многом зависят от ряда условий синтеза. Так, для исследуемого процесса оптимальными являются температурный режим в пределах 140-145 °С и продолжительность синтеза - 2 часа. Более низкие температуры приводят к необходимости увеличения продолжительности синтеза, а 155-160 °С - к частичному образованию пространственно-структурированных продуктов за счет раскрытия двойных связей в дихлорэтиленовых группах - $>C=CCl_2$.

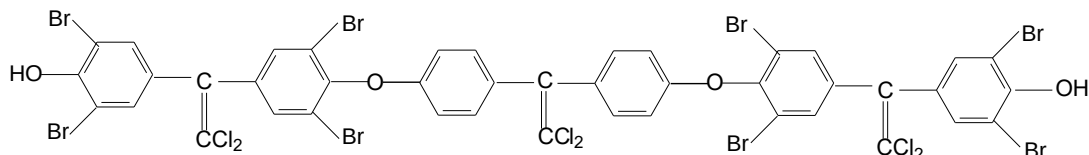
На третьей стадии синтеза продукт конденсации высаждают в горячую дистиллированную воду, подкисленную щавелевой кислотой (либо разбавленным раствором HCl), для перевода фенолятных групп в фенольные:



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



ДДЕ-С-2



ДДЕ-ТБС-2

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

Некоторые экспериментальные и теоретически рассчитанные данные для двух соединений приведены в табл.5.

Таблица 5

Основные характеристики мономеров [228]

Мономер	Т _{разм.} , °С	ММ *	ОН-группы**	Содержание*, %		
				С	Cl	Br
ДДЕ-С-2	96-97	807,5	4,20/4,23	62,5/63,2	26,37	-
ДДЕ-ТБС-2	88-89	1438,4	2,33/2,34	35,0/36,2	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 >C=CCl₂; -Ar-Br; -ОН групп атомов. Полоса поглощения в области 3300-3600 см⁻¹ является дополнительным доказательством образования мономера с гидроксидными группами.

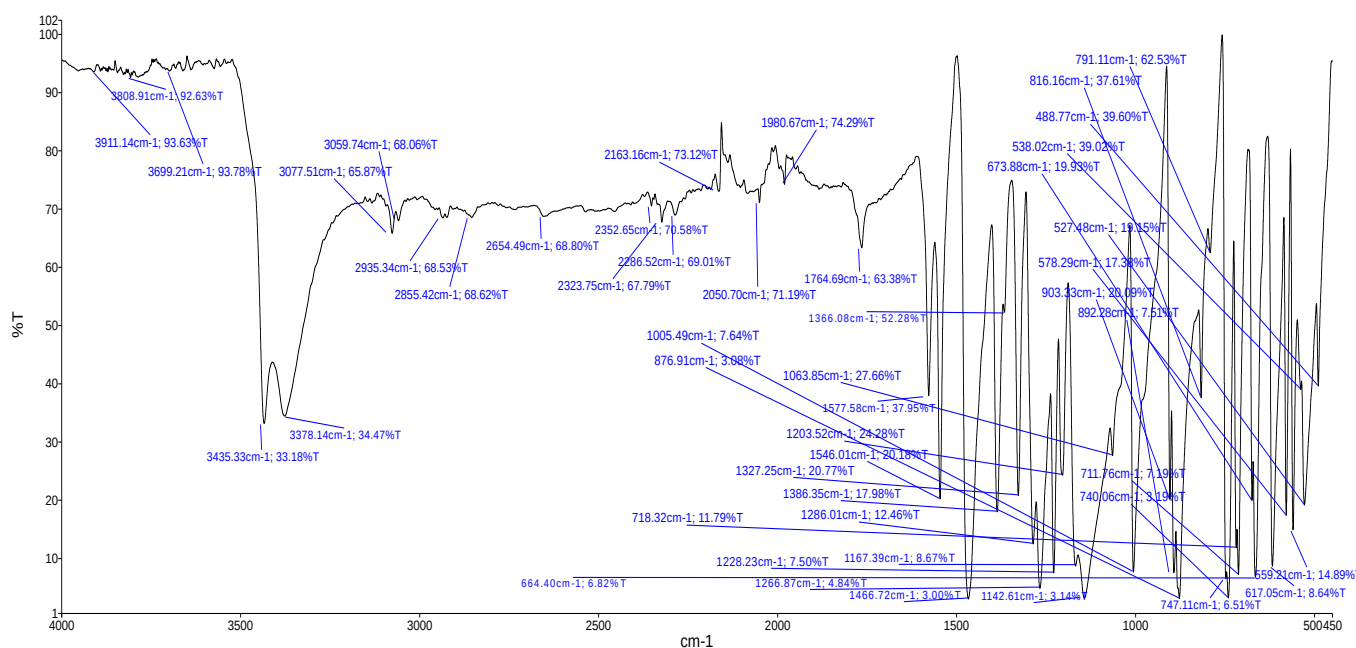


Рис.1. - ИК-спектр мономера ДДЕ-ТБС-2

Потеря массы для мономера ДДЕ-С-2 начинается при температуре выше 250⁰С, что свидетельствует о том, что синтез полимеров на его основе можно проводить до 250⁰С.

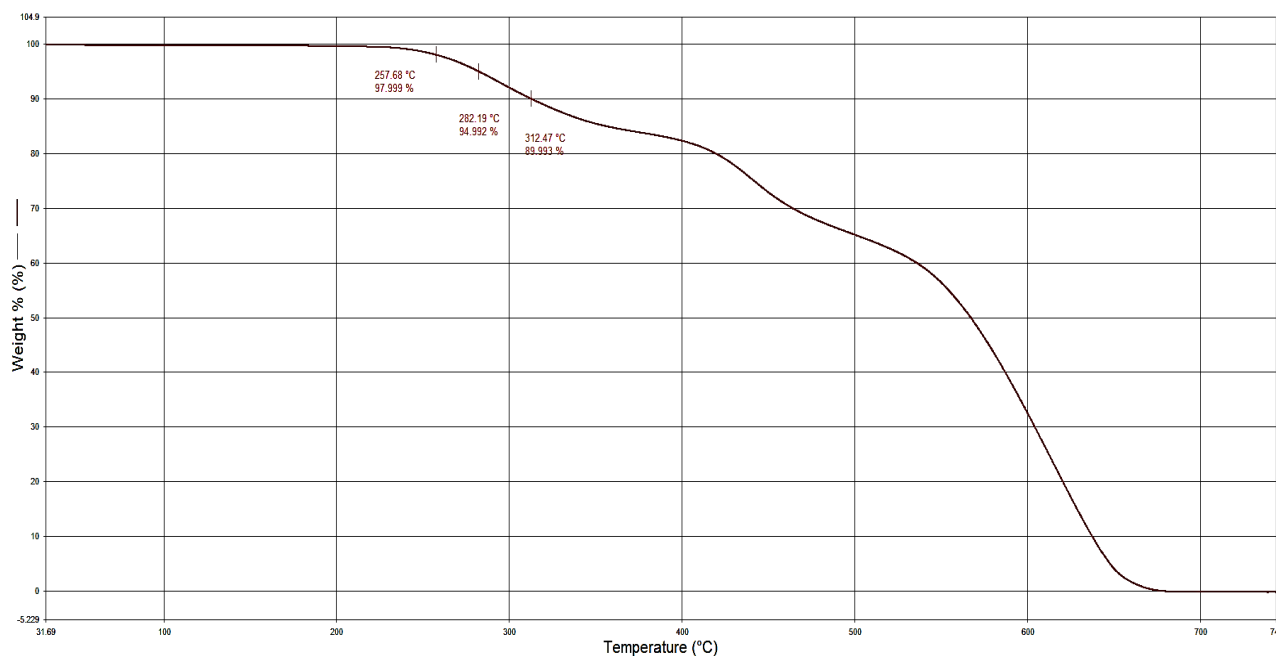


Рис. 2. – ТГА анализ мономера ДДЕ-С-2

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

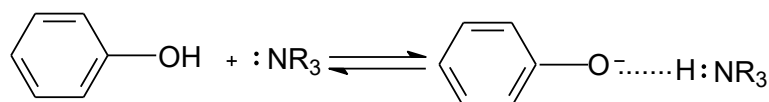
Благодаря высоким диэлектрическим и механическим свойствам, а также стойкости к высокой температуре и агрессивным средам, которые проявляются из-за наличия в структуре макроцепи ароматических циклов, полиарилаты, как термопластичные полимерные материалы, вызывают большой интерес [1-3]. Однако, полиарилаты на основе бисфенола А и дихлорангидридов фталевых кислот обладают невысокой огнестойкостью. Кроме того, плохая растворимость этих полиарилатов в доступных и легкокипящих органических растворителях не способствует их широкому применению.

Основным показателем получения дигидроксилсодержащих мономеров желаемого строения является их активность в поликонденсационных процессах и получение на их основе полимеров высокой молекулярной массы.

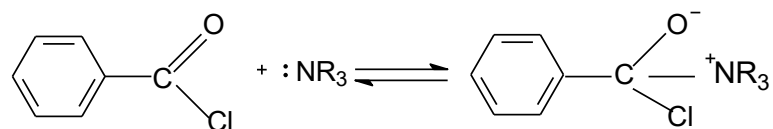
На основе синтезированных мономеров (ДДЕ-С-2 и ДДЕ-ТБС-2) и хлорангидридов фталевых кислот получены полиарилаты методом низкотемпературной поликонденсации. С использованием нуклеофильного агента при получении полиэфирарилатов также использован дихлорангидрид 1,1-ди(4-карбоксифенил)-2,2-дихлорэтен (ХАЭТИК).

Ацилирование спиртов, фенолов, бисфенолов хлорангидридами карбоновых кислот в растворе проводится часто в присутствии третичных аминов (пиридин, триэтиламин и т. п.) в качестве катализаторов. Из литературы известно [1], что в зависимости от природы третичного амина и исходных фенолов и хлорангидрида реакция может протекать по одному из следующих двух механизмов:

1. по механизму общего основного катализа:



2. по механизму нуклеофильного катализа:



Преобладание того или иного каталитического процесса зависит от природы исходного вещества и третичного амина.

В случае получения ароматических сложных полиэфиров на основе бисфенолов, таких как бисфенол А, фенолфталеин в присутствии триэтиламина в качестве катализатора реакции протекают по механизму общего основного катализа.

Для поликонденсационных процессов существенную роль играют химическая активность используемых мономеров и их концентрация в реакционной массе. Именно они и определяют скорость реакции, ее продолжительность и температурный режим процесса. Подбор оптимальной концентрации - залог получения полимера высокой молекулярной массы и количественного выхода конечного продукта. Обычно при высокой реакционной способности исходных мономеров синтез проводят при концентрациях 0,15-0,20 моль/л, в то время как с малоактивными приходится насыщать раствор до 1-2 моль/л.

При оптимизации условий синтеза полиарилатов методом акцепторно-каталитической поликонденсации 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.

При проведении поликонденсационного процесса особое внимание уделяют органической среде, поскольку некоторые характеристики органических растворителей, как химическое строение, диэлектрические свойства, растворяющая способность исходных и конечных продуктов и др., существенно влияют на выход и молекулярную массу полимера.

Поскольку природа органического растворителя оказывает существенное влияние на некоторые характеристики полиарилатов, то оно изучено на ряде растворителей различных классов, различающихся своими физико-химическими показателями.

Ниже в таблице 6 даны показатели приведенной вязкости полимера в зависимости от значения диэлектрической проницаемости растворителя и растворяющей способности последнего. При этом выход полимера во всех случаях более 95%.

Таблица 6

Зависимость приведенной вязкости полиарилата от растворителя

Растворитель	ϵ' растворителя	$\eta_{пр.}$, дл/г	Растворимость полимера*
Диметилкетон (25° С)	20,7	0,50-0,55	Н
1,2-Дихлорэтан (25° С)	10,3	1,0-1,2	Р
Дихлорметан (20° С)	9,1	1,0-1,1	Р
Тетрагидрофуран (20° С)	7,6	0,70-0,85	Р
Хлорбензол (25° С)	5,6	0,65-0,73	Р
Трихлорметан (20° С)	4,6	0,48-0,55	Р
Метилбензол (20° С)	2,4	0,40-0,45	НБ

(*) Р - растворим; Н-нерастворим; НБ – набухает

Полученные результаты дают основание предположить, что при выборе растворителя в случае получения полиэфирарилатов методом акцепторно-каталитической поликонденсации основными характеристиками растворителя являются его диэлектрическая проницаемость и растворяющая способность получаемого полимера. Исследования показали, что при прочих равных условиях для получения сложных полиэфиров методом акцепторно-каталитической полиэстерификации предпочтительно использовать такие растворители

как 1,2-дихлорэтан, хлороформ, метиленхлорид. Оптимальным является растворитель 1,2 -дихлорэтан.

Установлено, что при получении полиэфирарилатов максимальные молекулярные массы и количественный выход конечного продукта достигается при концентрации раствора в 0,6 моль/л (рис.3).

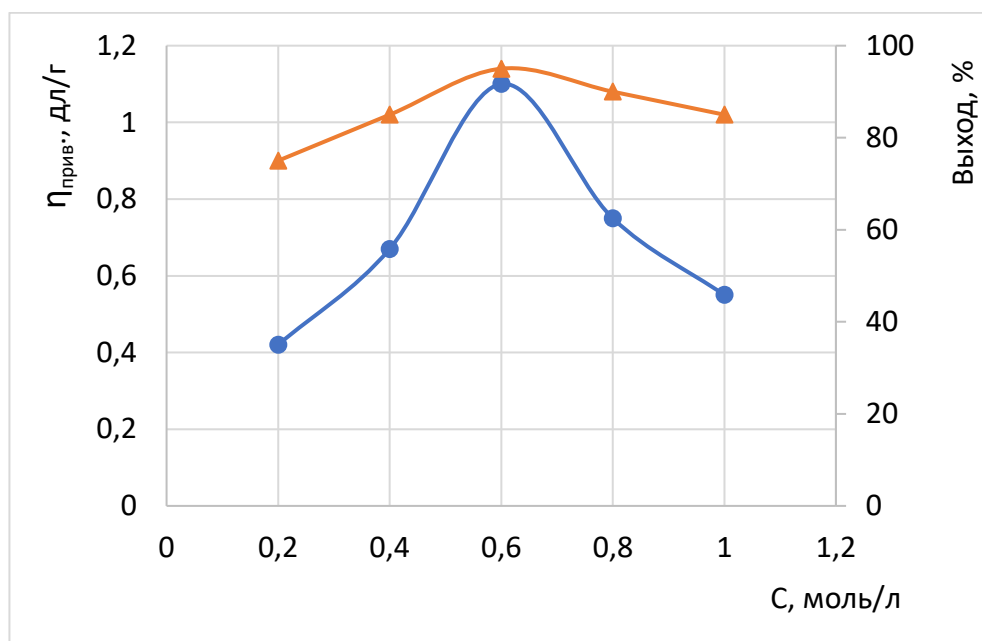


Рис. 3. Влияние концентрации раствора на выход (▲) и приведенную вязкость (●) полиэфирарилата ПЭА-3

Из полученных результатов следует, что концентрация раствора меньше оптимального приводит к существенному понижению показателей выхода и приведенной вязкости. Это означает, что реакцию нужно проводить по времени более продолжительно, а это крайне невыгодно, тем более и расходы органического растворителя будут ощутимыми при малой производительности. Повышение концентрации приводит также к снижению выхода и приведенной вязкости конечного продукта, что, вероятно, может быть связано с высокой вязкостью, что ухудшает перемешиваемость реакционной массы.

Для поликонденсации температурный режим синтеза также играет существенную роль (рис. 4).

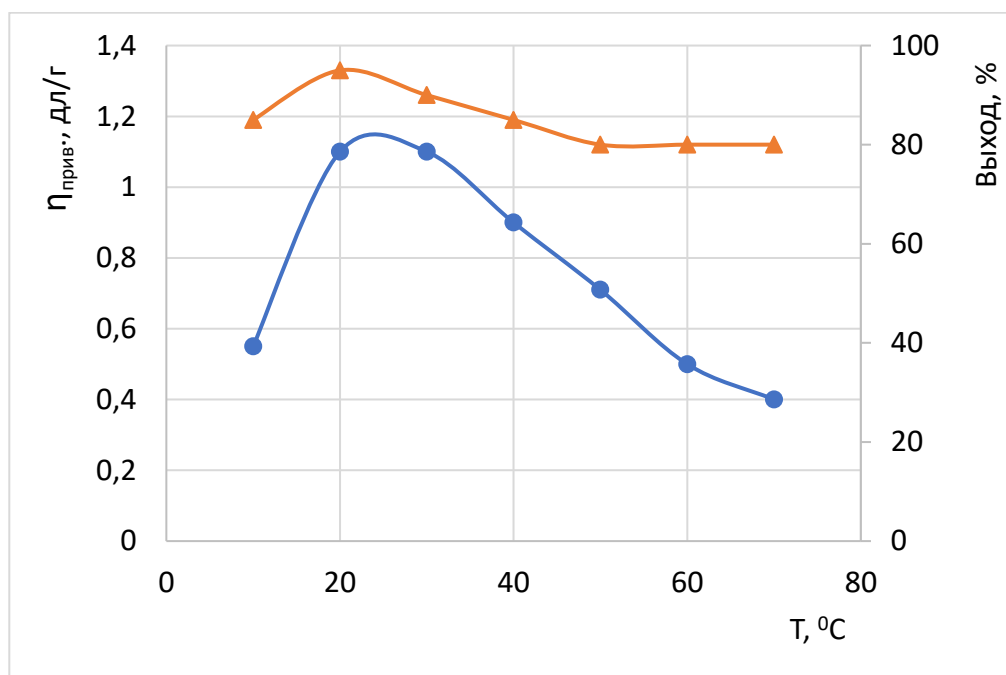


Рис.4. Температурная зависимость выхода (▲) и приведенной вязкости (●) полиэфира ПЭА-3

Для подобранного растворителя (1,2-дихлорэтан) оптимальной температурой синтез является интервал 15-35⁰C, где полимеры получают количественно и с максимальным значением приведенной вязкости. В дальнейшем получение ароматических полиэфиров данным способом проводили при температуре 20-25⁰C, что соответствует комнатной температуре.

На количество и качество конечного продукта акцепторно-каталитической поликонденсации влияет также продолжительность синтеза. Оптимальным временем для синтеза полиэфира ПЭА-3, получаемого при вышеуказанном температурном режиме акцепторно-каталитической поликонденсацией с количественным выходом и высокой приведенной вязкостью, является 1 час. (рис. 5).

Большая продолжительность синтеза не приводит к существенному повышению выхода и приведенной вязкости.

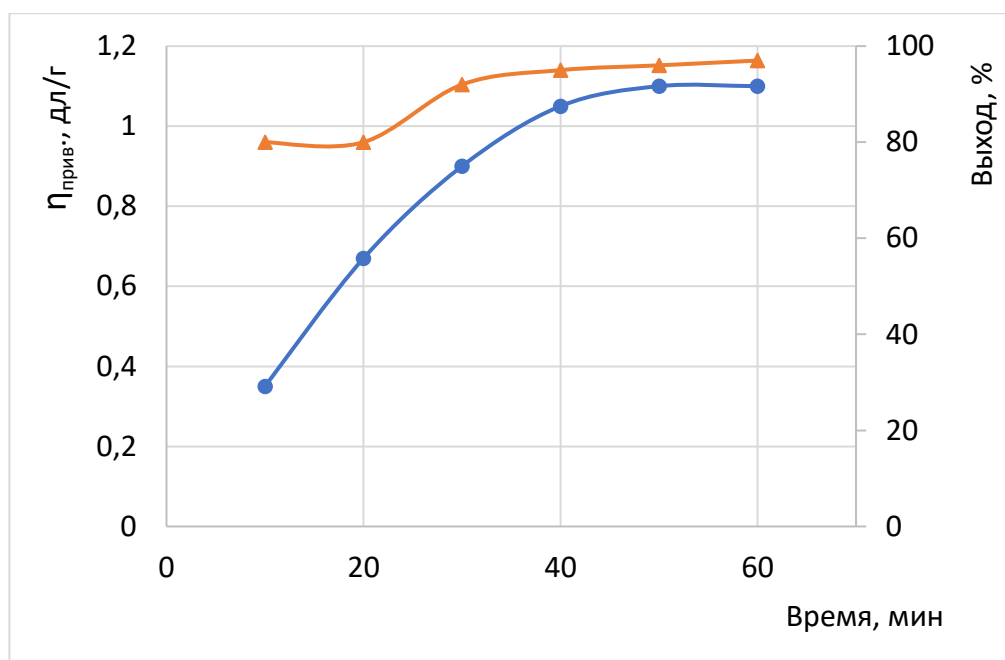


Рис.5. Временная зависимость приведенной вязкости (●) и выхода (▲) полиэфира ПЭА-3

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 [1-3].

Как было отмечено выше, ацилирование спиртов и фенолов хлорангидридами карбоновых кислот в растворе проводится часто в присутствии третичных аминов в качестве катализаторов. В ряде случаев в качестве растворителя используется пиридин. В этом случае пиридин также выполняет одновременно и роль катализатора.

В качестве катализатора низкотемпературной поликонденсации при получении различных сложных полиэфиров в качестве катализатора реакции и акцептора HCl часто используется триэтиламин [1-3]. Представлялось целесообразным нахождение оптимального соотношения исходных мономеров и триэтиламина. Было обнаружено, что зависимость приведенной вязкости $\eta_{\text{пр}}$ и

выхода продукта от концентрации триэтиламина имеет экстремальный характер (рис.6).

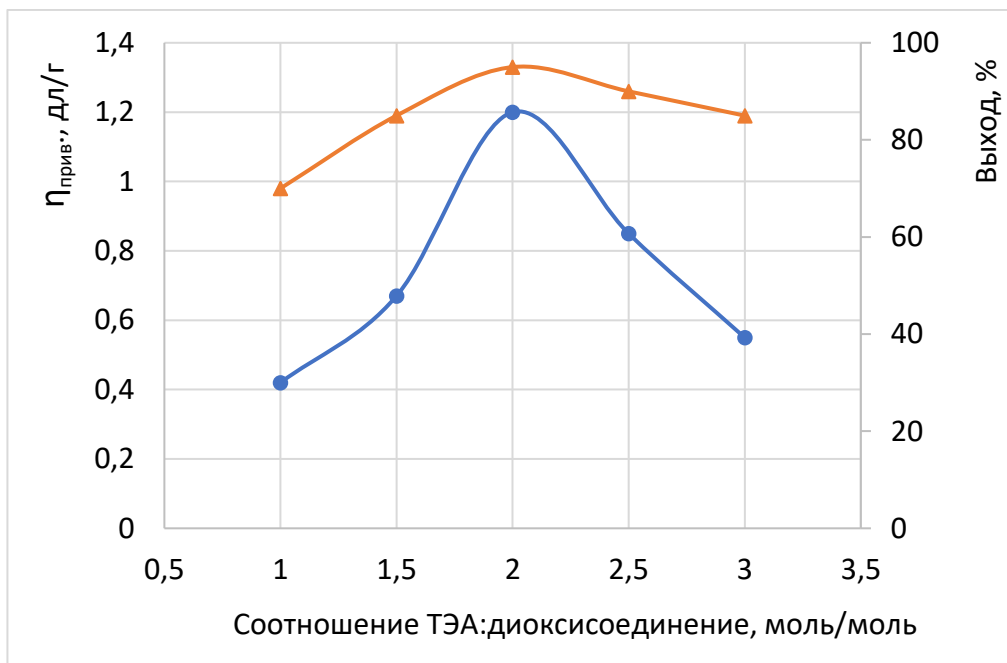
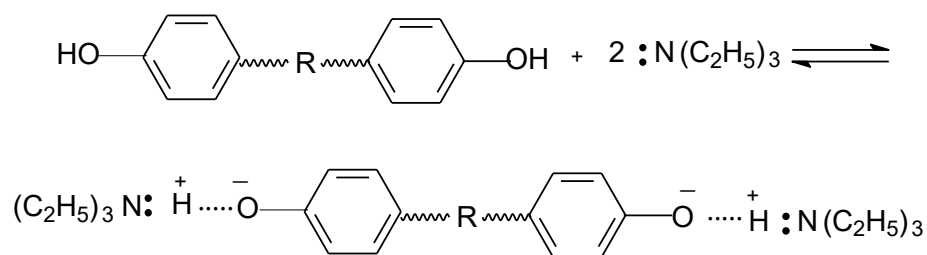


Рис.6. Зависимость выхода (▲) и приведенной вязкости (●) полиэфирарилата ПЭА-3 от количества катализатора

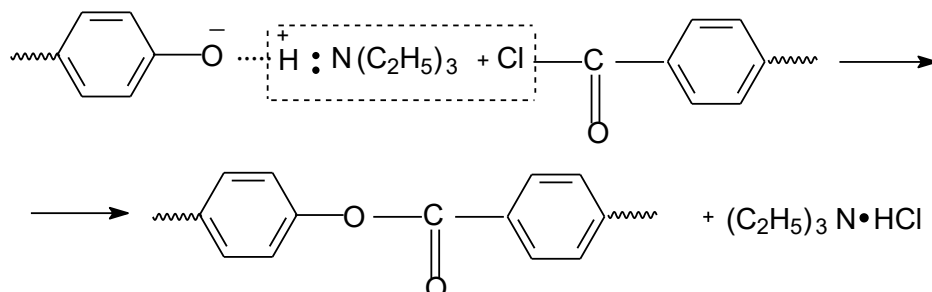
Найдено, что оптимальным параметром является соотношение 2 моля катализатора (ТЭА) на 1 моль дигидроксидсодержащего мономера (рис. 5). Даже незначительное отклонение от указанного соотношения триэтиламина и бисфенола приводит к резкому понижению выхода и вязкости конечного продукта. Причем, недостаток 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:



Обязательным условием получения количественного и качественного продукта поликонденсации является четкое соблюдение эквимольности реагирующих мономеров. Следует отметить, что добавление растворенного в растворителе хлорангидрида в виде уже готовый раствор, активированного катализатором реакции мономера, дает более высокие показатели приведенной вязкости, чем при обратной последовательности. Причем, избыток диоксисоединения в большей степени влияет на приведенную вязкость, чем избыток дихлорангидрида.

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.

Обобщение литературных данных и собственных кинетических данных дает основание предположить, что ацилирование гидроксидсодержащего компонента дихлорангидридами карбоновых кислот в присутствии триэтиламина в качестве катализаторов протекает по механизму общего основного катализа, который можно представить в виде схемы:



Методами элементного анализа и спектроскопии подтверждено получение полимеров предполагаемого строения. Высокий выход продукта и высо-

кие значения приведенной вязкости подтверждают степень завершенности поликонденсационного процесса между диоксисоединением и хлорангидридами фталевых кислот.

Таким образом, экспериментально определены режимы и рецептуры для получения полиарилатов методом низкотемпературной поликонденсации в растворе.

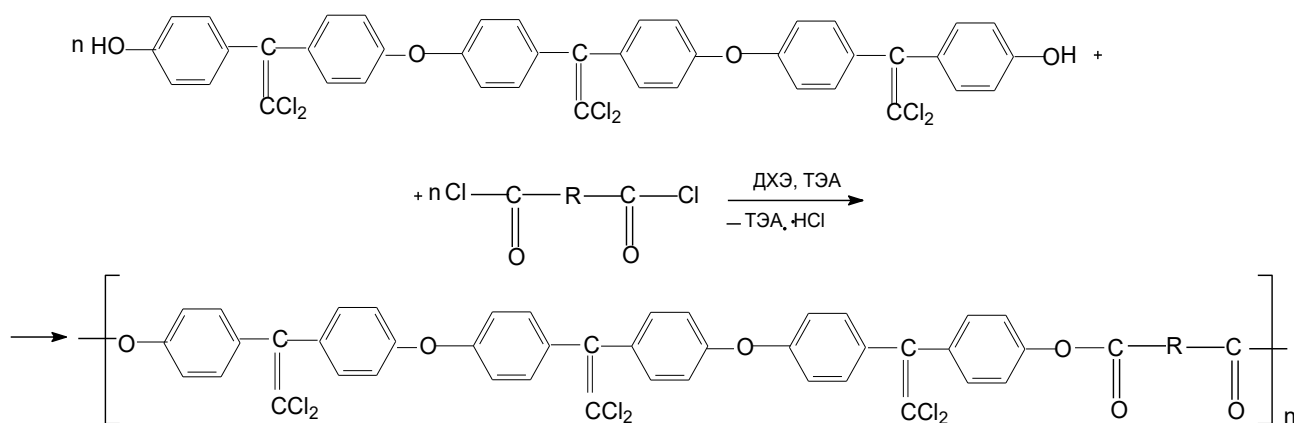
Соблюдая подобные условия синтеза, получены следующие ряды полиэфиров:

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

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

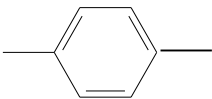
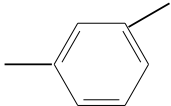
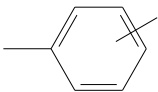
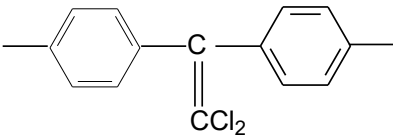
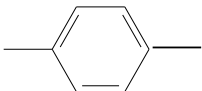
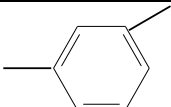
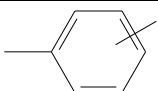
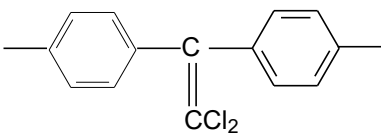
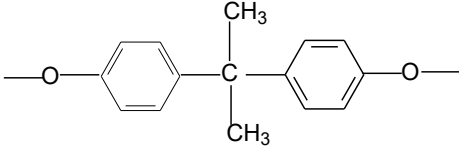
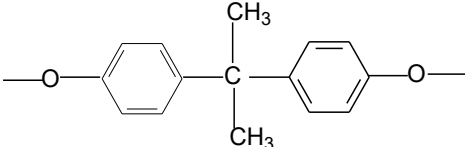
3 – полиэфиркарбонаты на основе мономеров ДДЕ-С-2 и ДДЕ-ТБС-2 с бисхлорформиатом бисфенола А (БХФА).

Схема получения полиэфиров на основе мономера ДДЕ-С-2:



Состав и обозначение синтезированных полиэфиров представлены в таблицах 7 и 8.

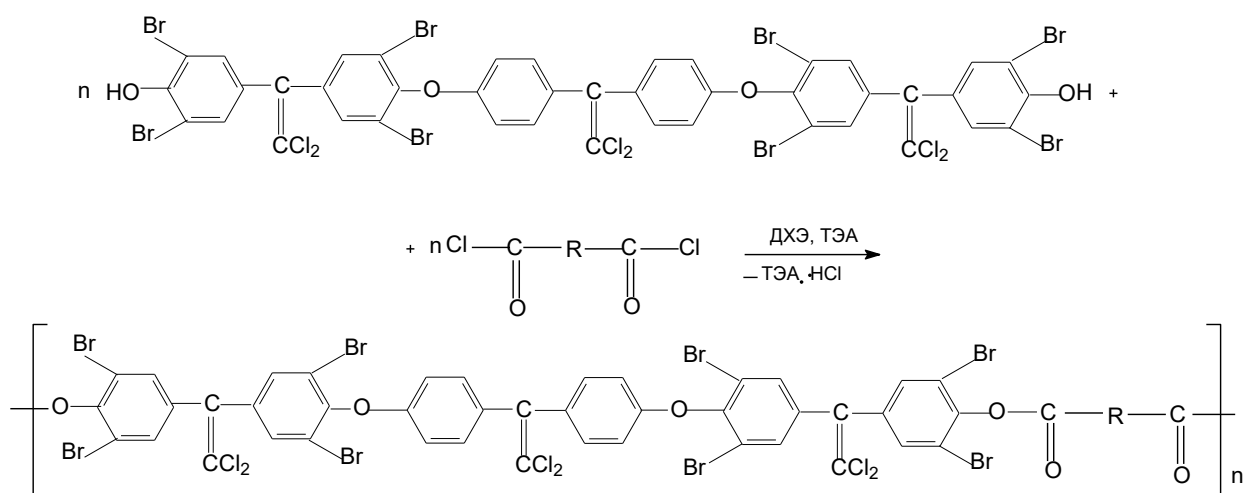
Состав и обозначение полиэфиров

Диоксисоединение	Кислотный компонент	R	Обозначение
ДДЕ-С-2	ДХАТК		ПЭА-1
ДДЕ-С-2	ДХАИТ		ПЭА-2
ДДЕ-С-2	ДХАТК/ДХАИК		ПЭА-3
ДДЕ-С-2	ХАЭТИК		ПЭА-4
ДДЕ-ТБС-2	ДХАТК		ПЭА-5
ДДЕ-ТБС-2	ДХАИТ		ПЭА-6
ДДЕ-ТБС-2	ДХАТК/ДХАИК		ПЭА-7
ДДЕ-ТБС-2	ХАЭТИК		ПЭА-8
ДДЕ-С-2	БХФА		ПЭК-1
ДДЕ-ТБС-2	БХФА		ПЭК-2

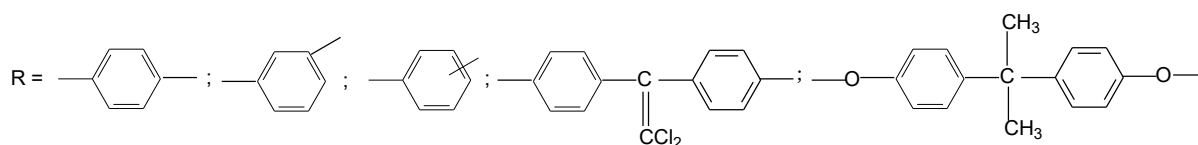
Состав и обозначение полиэфиров

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

Схема получения полиэфиров на основе мономера ДДЕ-ТБС-2:



где:



Получение полиэфиров заданного строения подтверждены результатами ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного, элементного и флюоресцентного анализов (рис. 7-10, табл. 9).

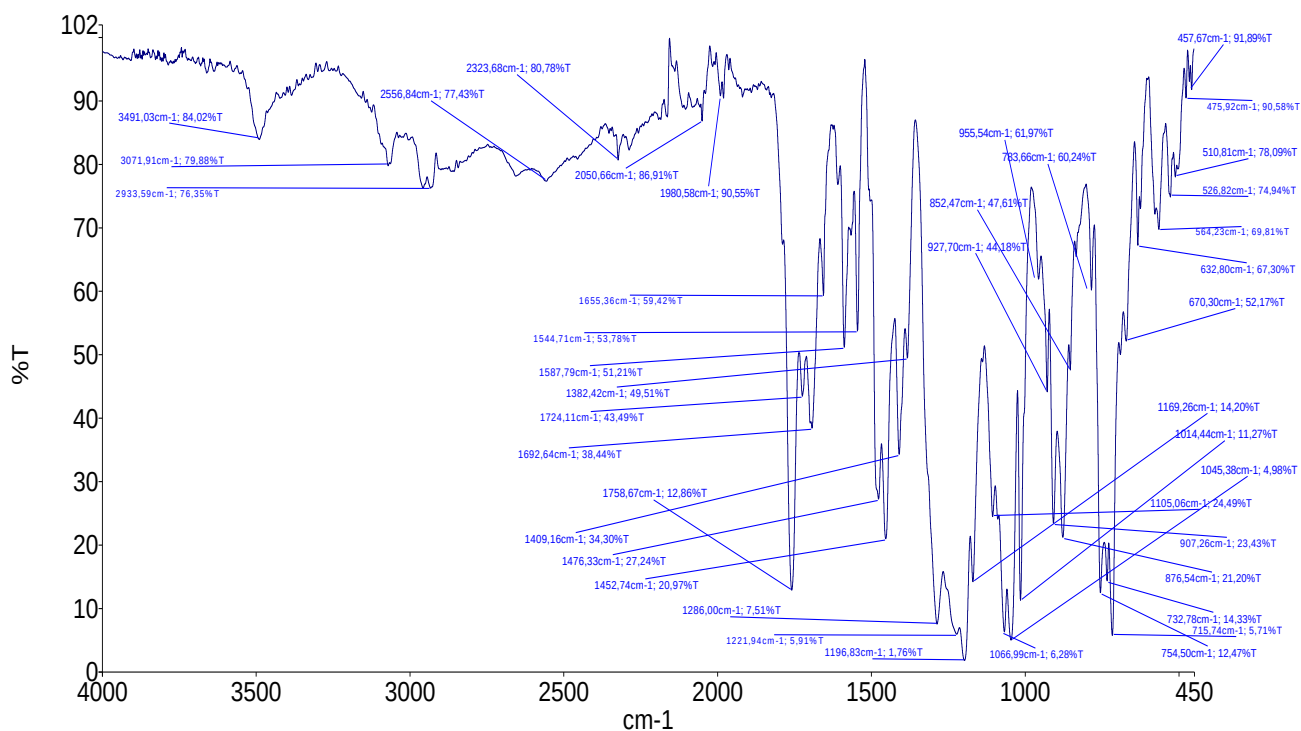


Рис.7. ИК-спектр ПЭА-3

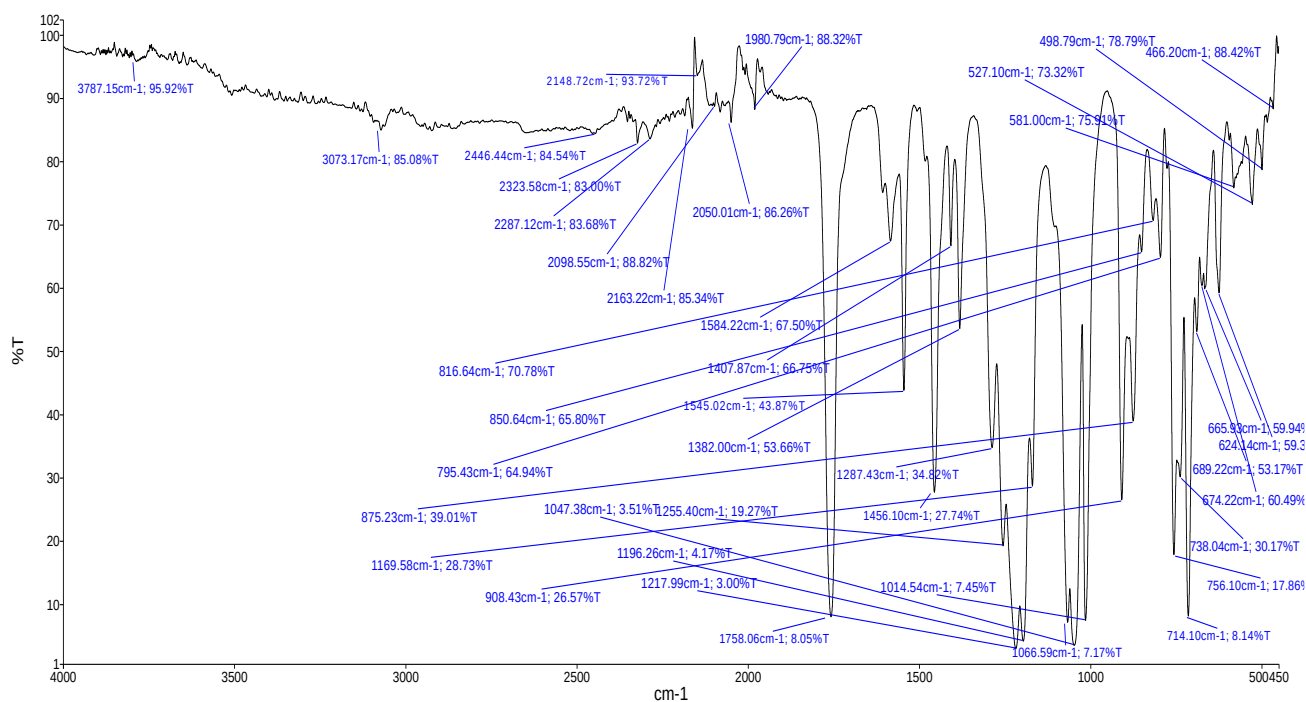


Рис.8. ИК-спектр ПЭА-7

Таблица 9

Данные ИК-спектроскопии

ПЭСС	ν , см-1	Основные группы
ПЭА-1	1200-1250, 1735, 1740	C(O)-O
ПЭА-2	980	>C=CCl ₂
ПЭА-3	1150-1170, 1300 1320	-SO ₂ -
ПЭА-4		
ПЭК-1		
ПЭА-5	920-940	-O-
ПЭА-6	980	>C=CCl ₂
ПЭА-7	1150-1170, 1300 1320	-SO ₂ -
ПЭА-8	500-600	Ar-Br
ПЭК-2		

Определение кристалличности синтезированных полиэфиров проводили на дифрактометре ДРОН-6 (см. раздел 2). Дифрактограммы полученных

полиэфиров представлены на рис. 9 и 10. Полимеры не проявляют следов кристалличности. Однако, ПЭА на основе мономера ДДЕ-ТБС-2 имеют большее гало на рентгенограммах.

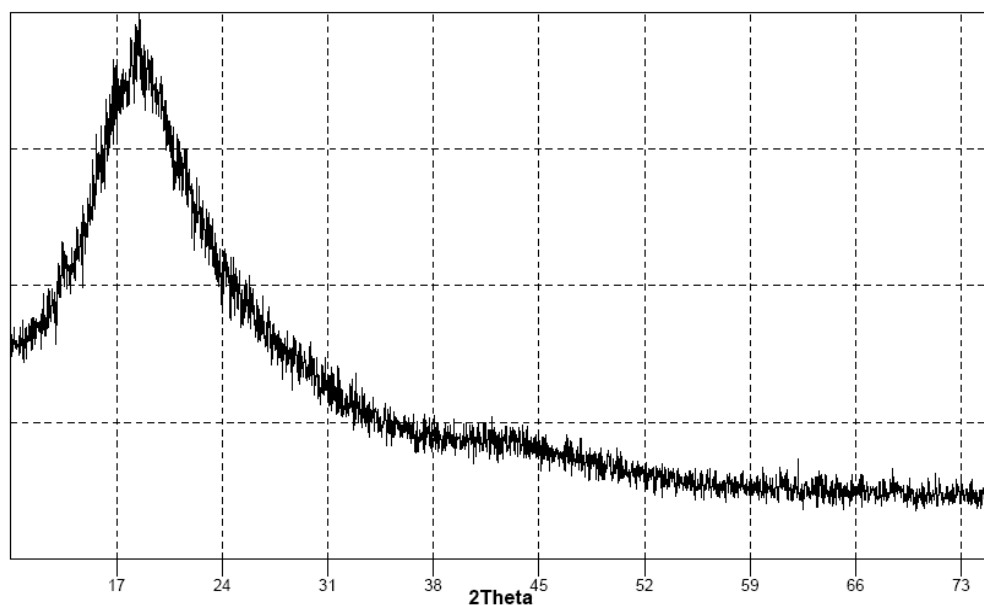


Рис.9. Рентгенограмма ПЭА-3

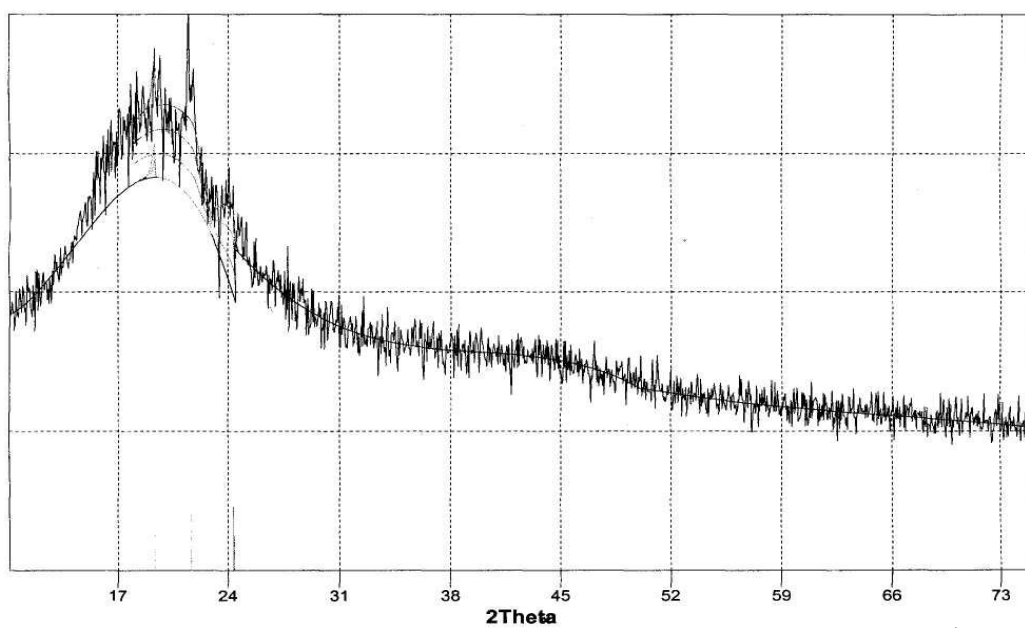


Рис.10. Рентгенограмма ПЭК-1

Результаты исследования СЭМ в виде пленок и в виде волокон представлены на рис. 11 и 12.

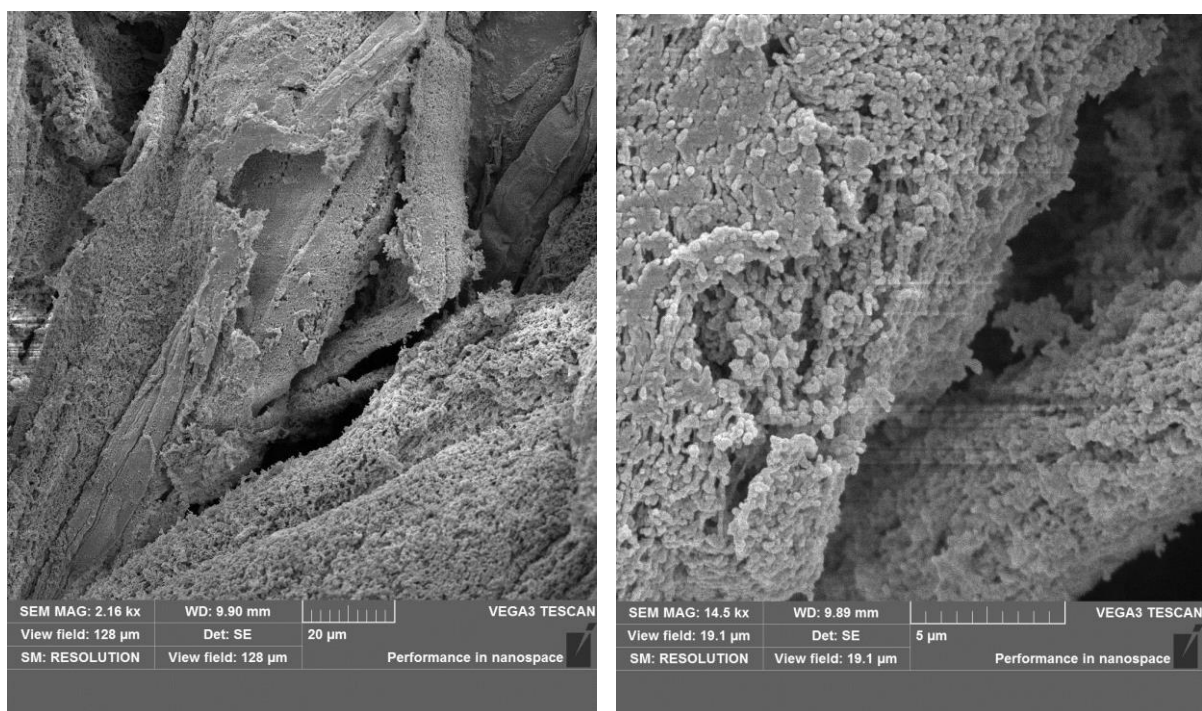


Рис. 11. Микрофотографии СЭМ для ПЭА-3 (срез пленочного образца)

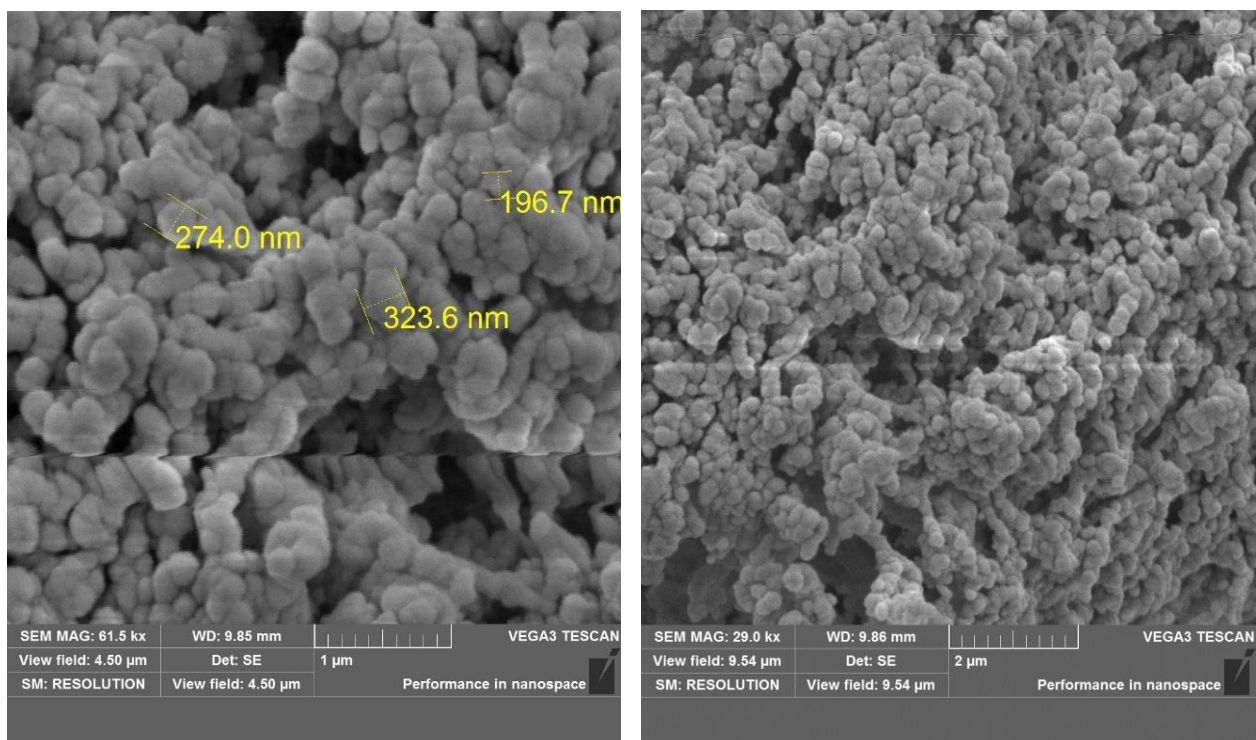


Рис. 12. Микрофотографии СЭМ для ПЭА-3 (волокна)

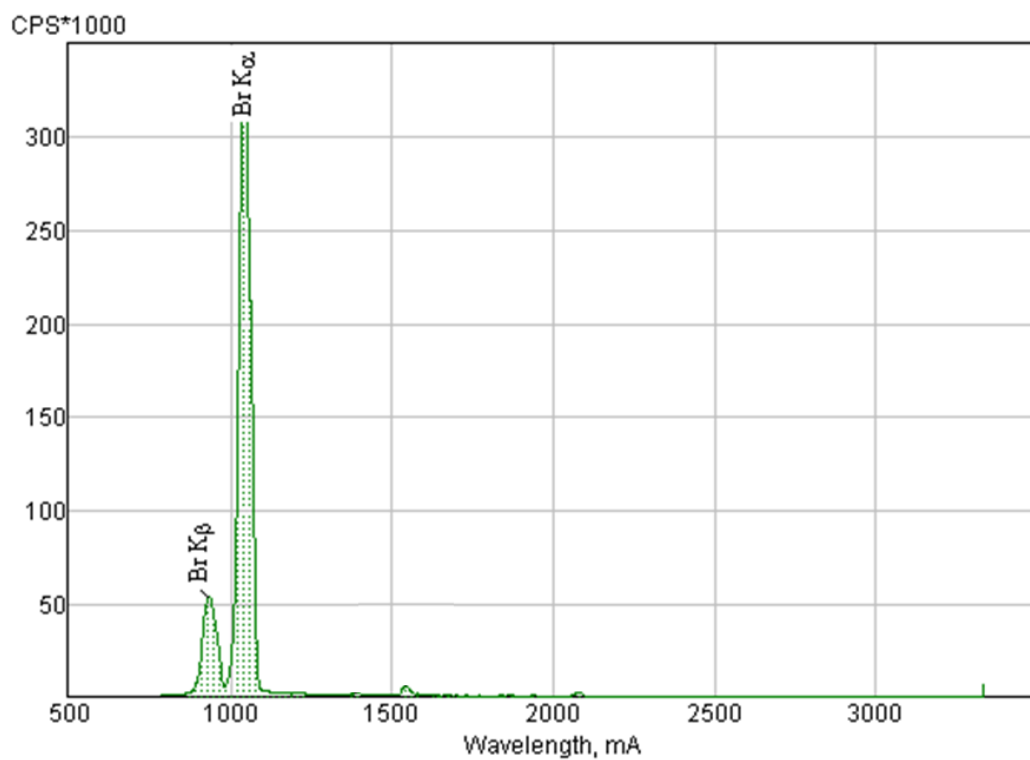


Рис. 13. Рентгенофлуоресцентный анализ ПЭА-5 (500-1500 мА)

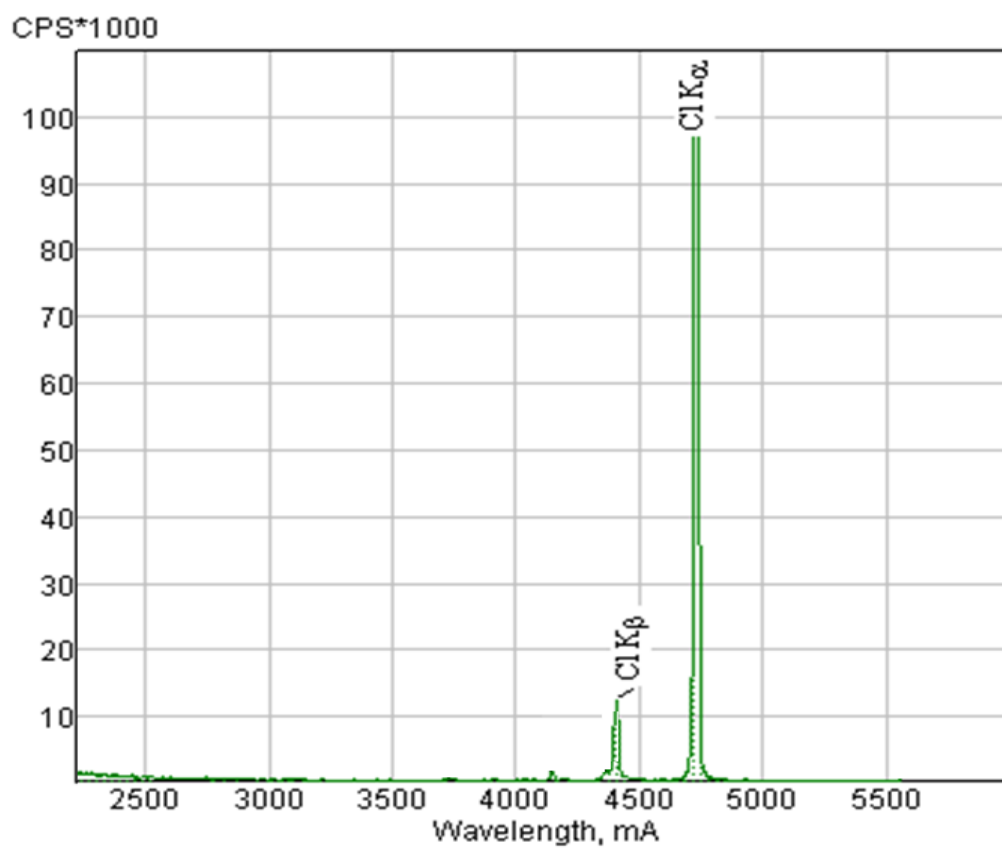


Рис. 14. Рентгенофлуоресцентный анализ ПЭА-5(4000-5500 мА)

Рентгенофлюоресцентный анализ (рис. 13 и 14) подтвердил наличие атомов хлора и брома в синтезированных полиэфирах.

В зависимости от соотношения концентрация 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 ($\eta_{пр.} = 0,6-1,3$ дл/г). Для изучения основных характеристик и сравнения свойств выбраны составы с одинаковыми или сравнимыми вязкостями ($\eta_{пр.} = 0,9-1,0$ дл/г).

Во многих органических хлорированных растворителях синтезированные ПЭА и ПЭК проявляют хорошую растворимость (табл. 10).

Таблица 10

Растворимость ПЭА и ПЭК в различных растворителях

Растворимость (20 ⁰ 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-дихлорэтан	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

Причем, лучшей растворимостью обладают полиарилаты на основе мономера ДДЕ-ТБС-2. Сравнение растворимости в одном ряду показало, что полимеры, содержащие остатки изофталевой кислоты, лучше растворяются в органических растворителях. Также повышенной растворимостью отличаются полиарилаты на основе мономера ТБС-2, содержащие остатки изофталевой кислоты, и это объясняется более рыхлой упаковкой макромолекул данных полиарилатов за счет атомов брома и несимметричным расположением хлорангидридных групп.

Погружением синтезированных полиэфирных пленок в воде и их выдерживанием в ней при комнатных условиях в течение суток определяли водопоглощение данных материалов, а количественно его характеризовали как Δm , т.е., как приращение массы.

Как видно из полученных результатов (рис.15), водопоглощение 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%.

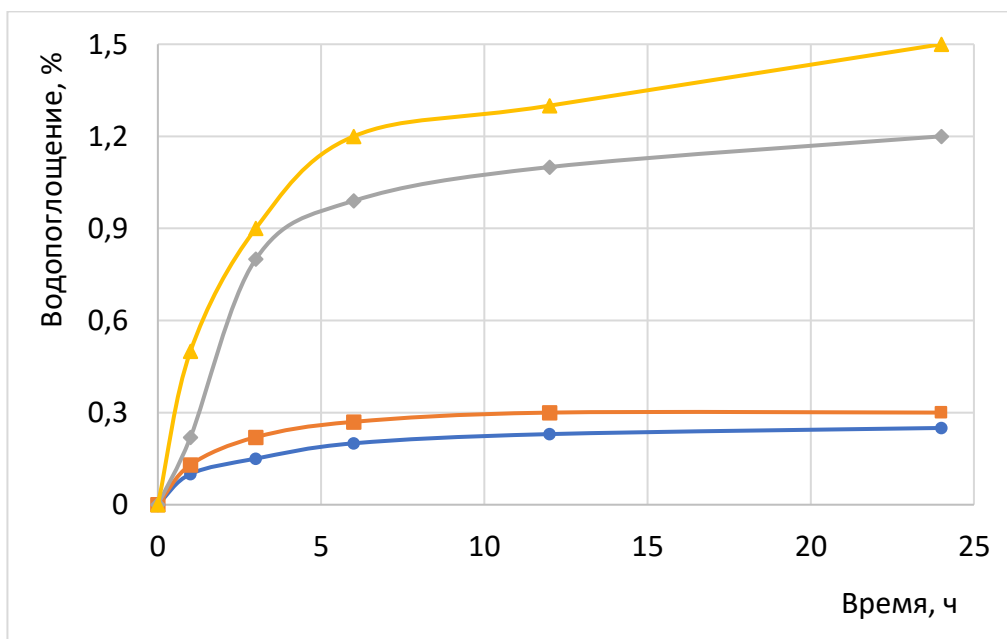


Рис. 15. Водопоглощение полиэфиров:
ПЭА-1(●), ПЭА-4 (■), ПЭА-7 (◆), ПЭК-2 (▲)

Наименьшей водопоглощающей способностью обладает полиэфирарилат на основе ДДЕ-С-2 и дихлорангидрида терефталевой кислоты, наибольшей – полиэфиркарбонат на основе ДДЕ-ТБС-2 и бисхлорформата бисфенола А.

Изучена также химстойкость пленочных образцов полученных полиэфиров к некоторым растворам кислот и щелочей (H_2SO_4 , HCl , $NaOH$).

Из полученных результатов следует, что полученные полимеры стойки в растворах серной кислоты различной концентрации (рис. 16). При этом данная характеристика полимеров существенно не зависит от состава и строения последних. Следует отметить, что за насыщением, дальнейшего падения массы образцов 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.

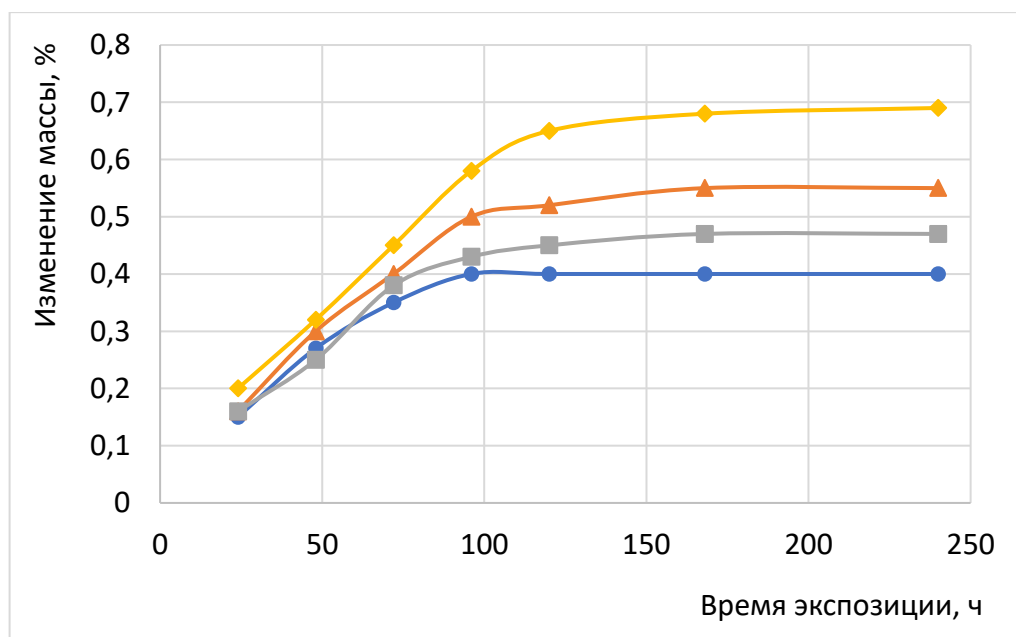


Рис. 16. Изменение массы полимеров от времени экспозиции в серной кислоте (30%-ный раствор):

ПЭА-1 (●); ПЭА-7 (▲); ПЭА –8 (■); ПЭК-2 (◆)

Больше всего полимеры набухают в растворе соляной кислоты высокой концентрации и это объясняется свойствами самой кислоты как электролита с

повышенным давлением пара. Образцы полимеров за набуханием в течение 624 ч. не проявляют следов потери массы, что свидетельствует о высокой их стойкости к данной среде.

Все синтезированные полиарилаты устойчивы к 10%-ным растворам щелочи до 216 часов экспозиции, но в дальнейшем имеет место медленное падение массы образцов, пока не касающихся деструктивного процесса (до 624 часов).

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

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.17).

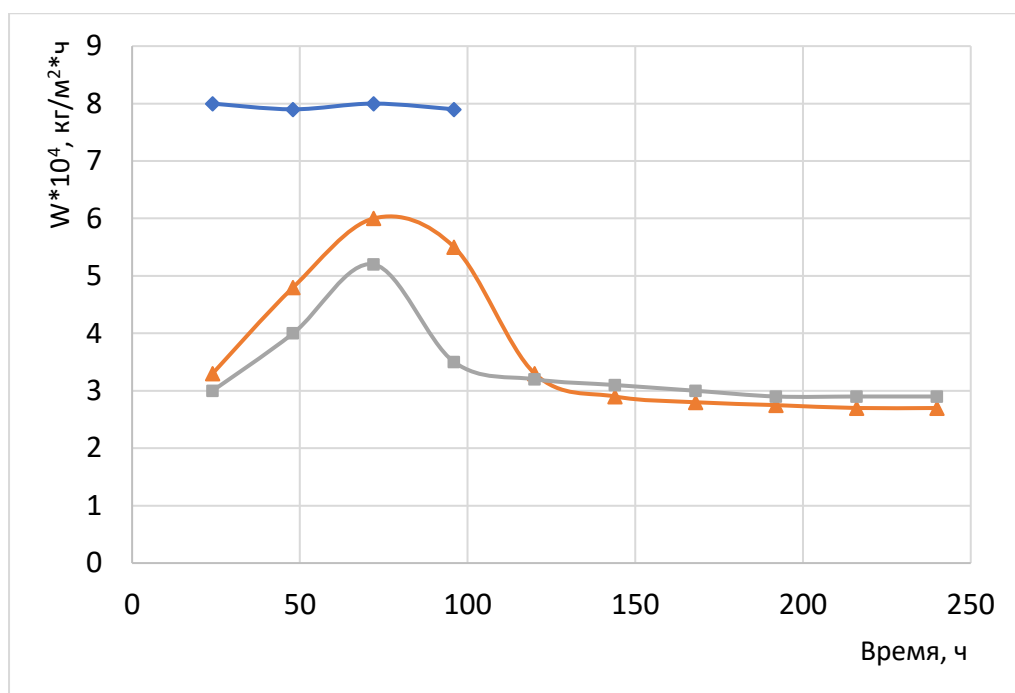


Рис. 17. Временная зависимость скорости гидролиза полимеров в концентрированном растворе NaOH.
ПК (♦), ПЭК-1(■), ПЭК-2 (▲)

Такой вид зависимости объясняется, по всей вероятности, действием продуктов гидролиза в качестве ингибитора, а для бромсодержащего образца еще и проявлением экранирующего эффекта.

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 таблице 11.

Конформационные превращения макромолекул во многом определяют некоторые характеристики полимеров, а наличие объемных и полярных атомов и групп атомов в качестве заместителей, водородных связей и др. способствуют подобным превращениям.

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

Основными факторами, обеспечивающими конформационные превращения макромолекул, а последние определяют многие свойства полимеров, являются полярные атомы и группы атомов, водородные связи и заместители различного строения

Одной из важных характеристик полимерных материалов является зависимость свойств от температуры. Известно, что наличие в полимерной цепи различных группировок повышает теплофизические свойства полимеров.

При высоких температурах структура и строение полимеров претерпевают существенные изменения, связанные с двумя конкурирующими процессами, как процесс термодеструкции, так и процесс структурирования, в преобладающих случаях по двойной связи дихлорэтиленовой группы.

На свойства полимеров, в том числе и на термические, оказывают существенное влияние различные факторы, создающие межмолекулярное взаимо-

действие. Такими факторами могут быть наличие в макроцепи полярных, объемных, ненасыщенных групп и связей. В случае использования мономеров, содержащих дихлорэтиленовые группы и атомы брома, скорее всего, накладываются несколько факторов. С одной стороны, присутствие объемных атомов брома способствует разрыхлению структуры полимеров и увеличению возможности доступа кислорода воздуха к менее прочным химическим связям. С другой стороны, объемные атомы брома проявляют экранирующий эффект, тем самым препятствуя доступу кислорода.

Термогравиметрический анализ проведен на воздухе на дериватографе «PerkinElmer» при скорости подъема температуры 5°C / мин.

Найденные значения температуры стеклования для синтезированных полиэфиров представлены в таблице 11. В качестве примера приводятся кривые ДСК для ПЭА-2 (рис.20) и ПЭК-1 (рис. 21). На кривых ДСК для ПЭА-2 интервал температуры перехода составил 184-192 °C.

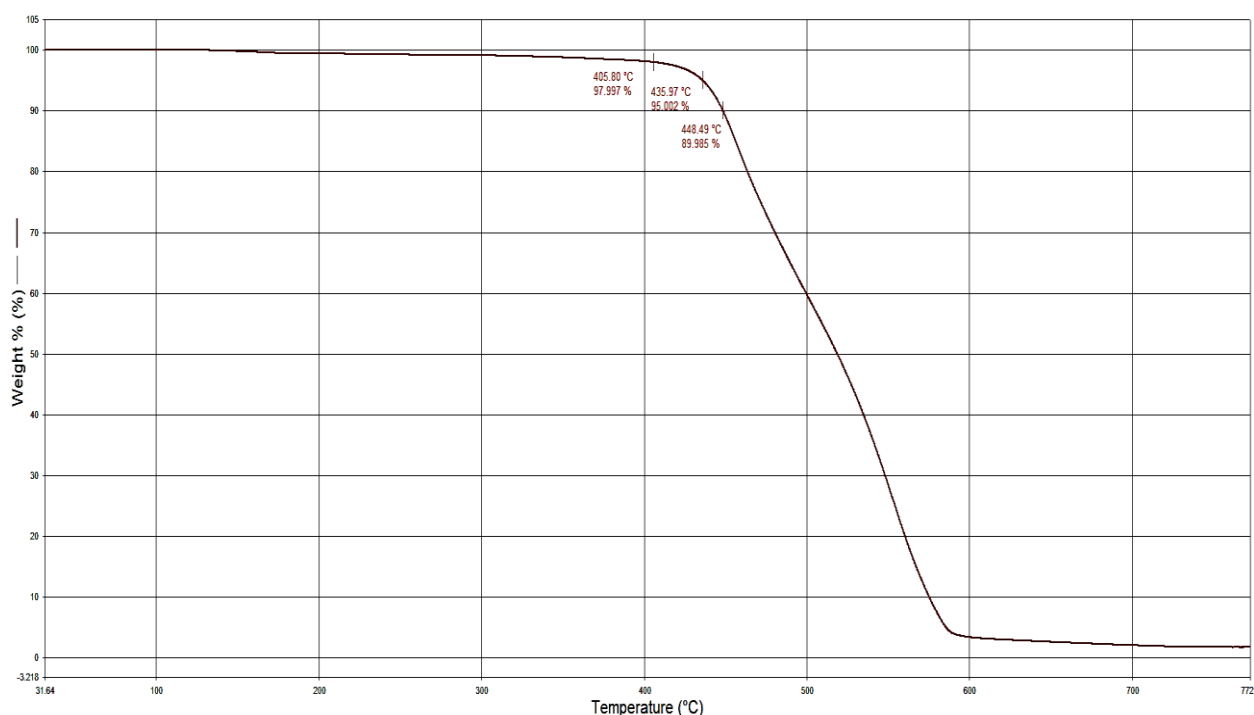


Рис. 18. Кривая термогравиметрического анализа ПЭА-3

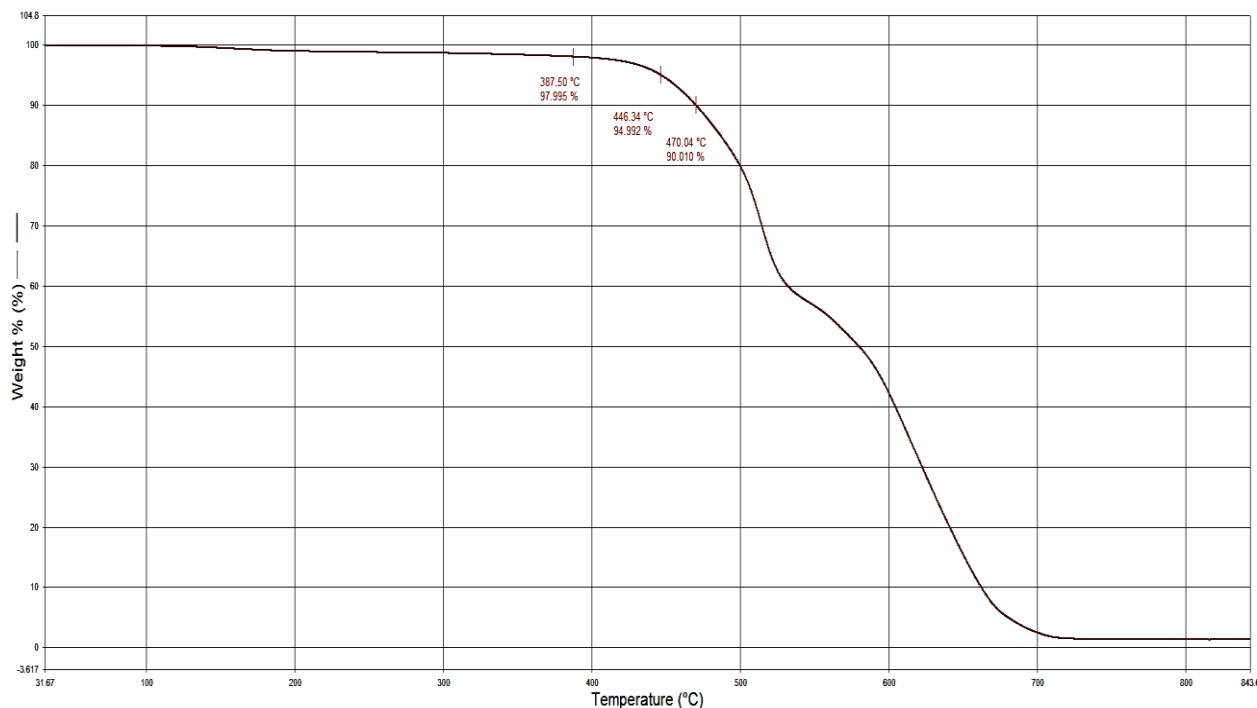


Рис. 19. Кривая термогравиметрического анализа ПЭК-2

Полученные полимеры являются термостойкими, чему свидетельствует начало термодеструкции при 400⁰С и выше, а 2%-ная потеря массы наблюдается при 420⁰С и выше. Интенсивно полимеры начинают разлагаться в температурном интервале 550 - 570⁰С.

При определенных температурных режимах происходит раскрытие двойных связей в дихлорэтиленовых группах и частичная сшивка. Сшивка происходит в полиэфирах, где содержание мономера ДДЕ-С-2 максимальная. В конечном итоге полиэферы на основе мономера ДДЕ-ТБС-2, проявляют меньшую термостойкость, однако эта разница не столь существенна.

Дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК) установлены температурные переходы и фазовые состояния полимеров (рис. 20, 21, табл. 12).

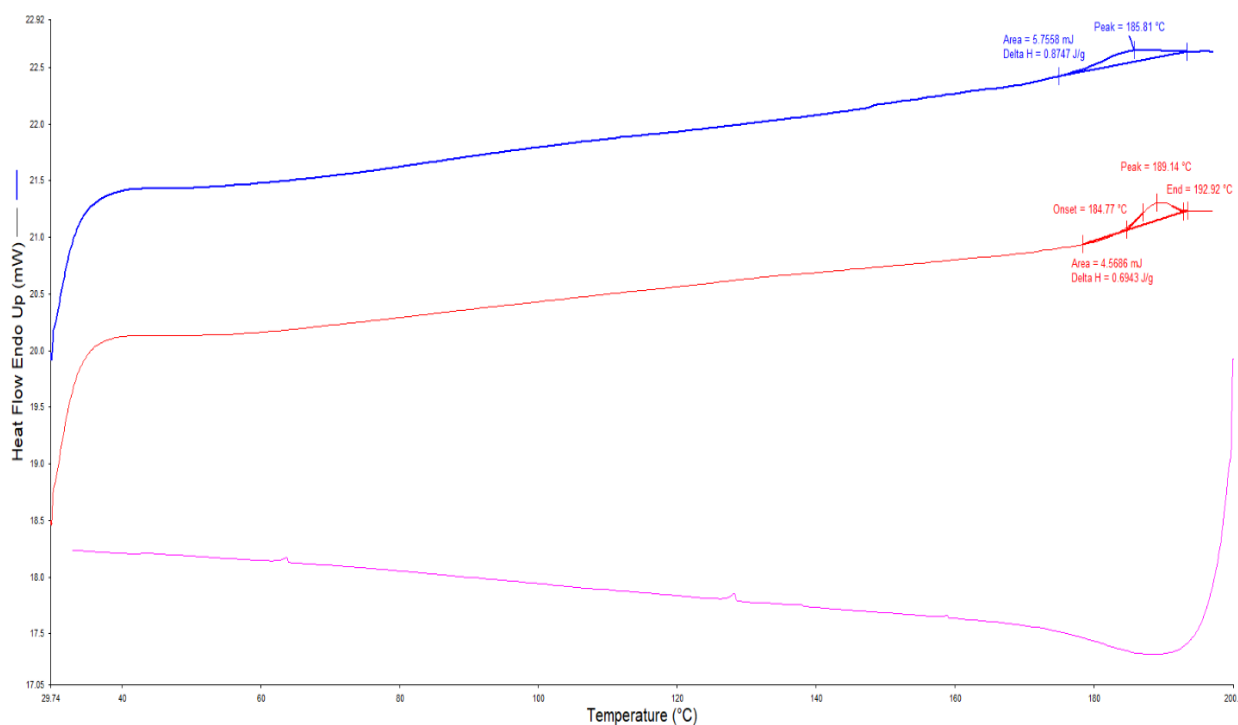


Рис.20. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии ПЭА-2

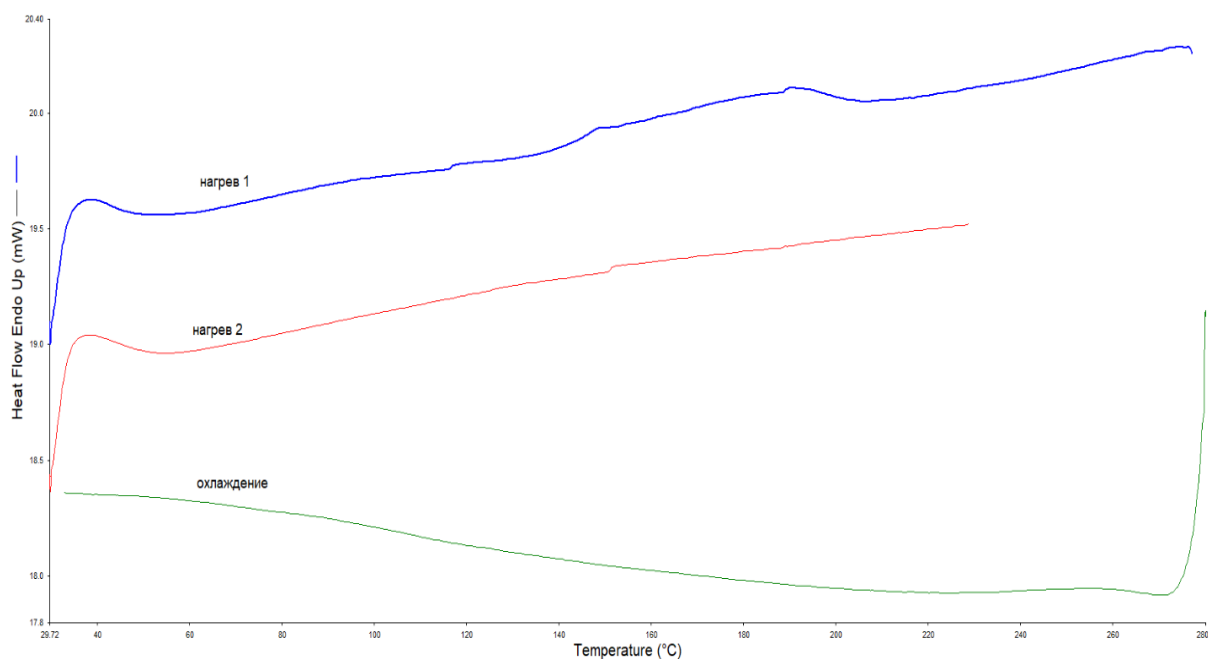
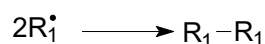
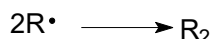
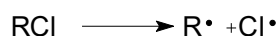


Рис. 21. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии ПЭК-1

Как и следовало ожидать, наличие атомов брома и хлора в макромолекулах полиэфиров придает высокую огнестойкость. В качестве показателя горючести для синтезированных полиэфиров выбран кислородный индекс.

Повышение огнестойкости с сохранением и ряда других физико-химических и механических свойств полимерных материалов представляется интересным для синтетиков и потребителей этих материалов. На процесс горения полимеров, замедляя его, действуют реакции некоторых радикалов с галогенсодержащими соединениями за счет образования менее активных радикалов, согласно нижеприведенных схем:



Существуют ряд эмпирических уравнений с помощью которых с определенной точностью можно вычислить кислородный индекс. В работе для вычисления КИ синтезированных полимеров, параллельно с найденными значениями кислородного индекса рассчитали и теоретические, исходя из содержания хлорсодержащей компоненты, а именно $>\text{C}=\text{CCl}_2$ -групп [248]:

$$KI = 29,5 + 12,2X$$

где X – доля (мольн.) компоненты, содержащей дихлорэтиленовые группы.

Данная формула [248] применима к полиэфирам, содержащим $>\text{C}=\text{CCl}_2$ -группы, и дает значения кислородного индекса с точностью до 5-7%. Однако, она не подходит для полиэфиров, содержащих атомы брома, поскольку вклад последнего в ней не учтен.

Значения кислородного индекса полученных полиэфиров, в зависимости от содержания атомов галогенов, приведены в таблице 12.

Сравнение КИ синтезированных полиэфиров показало, что наибольшим значением данного показателя обладают полиэфирарилаты на основе дихлорангидридов фталевых кислот (ПЭА-5, ПЭА-6 и ПЭА-7). Меньшую огнестойкость проявил образец ПЭК-1 (полиэфиркарбонат на основе мономера ДДЕ-

С-2 и бисхлорформата бисфенола А). Исследования показали, что кроме атомов галогена на значение КИ влияет процентное содержание кислорода в полимерном звене.

Таблица 12

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

Для ряда составов полиэфиров изучены некоторые физико-механические характеристики. Основные деформационно-прочностные характеристики синтезированных полиэфиаарилатов и полиэфиркарбонатов даны в таблице 13. Приведенные результаты представляют собой как усредненные данные для пяти образцов каждого полимера, испытанных на универсальной машине LR5R Plus.

Высокие значения разрывной прочности (σ_p), модулей упругости при изгибе ($E_{\text{изгиб}}$) и растяжений ($E_{\text{раст.}}$) дают основание отнести данные полимеры к классу конструкционных.

Имеющиеся данные подтверждают, что по ряду характеристик предлагаемые полиэфиры положительно отличаются от общеизвестных полиарилатов и поликарбонатов на основе дифенилолпропана.

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

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

Для исследования химической активности синтезированных мономеров в условиях высокотемпературной поликонденсации, а также получения на их основе новых высокопрочных, тепло- и термостойких полиэфирсульфонов и полиэфиркетонов изучены и найдены оптимальные условия синтеза последних.

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

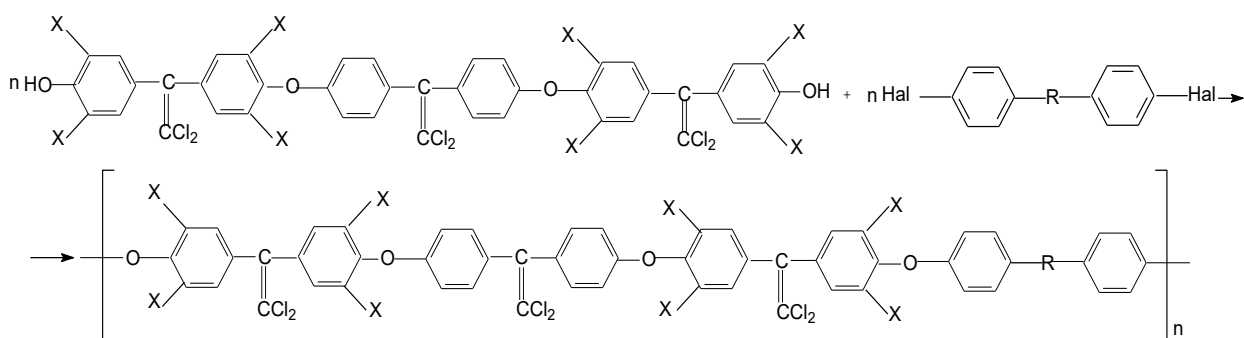
Апробованы две методики синтеза новых полиариленэфирсульфонов и полиариленэфиркетонов и даны сравнительные характеристики данных (оптимизированных) методик и свойств полученных полимеров:

- синтез в N,N-ацетамиде (ДМАА) с использованием в качестве щелочного агента карбоната калия, в качестве азеотропообразователя - хлорбензол;
- синтез в диметилсульфоксиде (ДМСО) с использованием в качестве щелочного агента концентрированного раствора гидроксида натрия, в качестве азеотропообразователя - толуол.

Литературные данные свидетельствуют о том, что в диметилсульфоксиде получить полиэфиркетон высокого качества не представляется возможным и тому препятствует плохая растворимость последних в данном растворителе. Полимер при достижении 0,25-0,30 дЛ/г выпадает из раствора и больше не вступает в реакцию. Данные полимеры получают в таких растворителях, как N,N-диметилацетамид или дифенилсульфон. Каждый из этих растворителей также не лишены недостатков. В N,N-диметилацетамиде натриевые и калиевые соли бисфенолов плохо растворимы, что ставит перед необходимостью увеличения продолжительности синтеза. Продолжительность синтеза в дифенилсульфоне также велика, к тому же проблематичной становится очистка конечного продукта от растворителя. К тому же синтез необходимо проводить при 320⁰С и выше, а при таких высоких температурно-временных режимах наблюдается образование гелей, существенно влияющий на выход полимеров. Разработка технологий, исключая указанные недостатки, существенно упростила бы процесс получения искомым полиэфиров указанным выше методом.

Учитывая все изложенные выше факты, разработаны способы синтеза полиэфиров и сополиэфиров в диметилсульфоксиде и N,N-диметилацетамиде.

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);

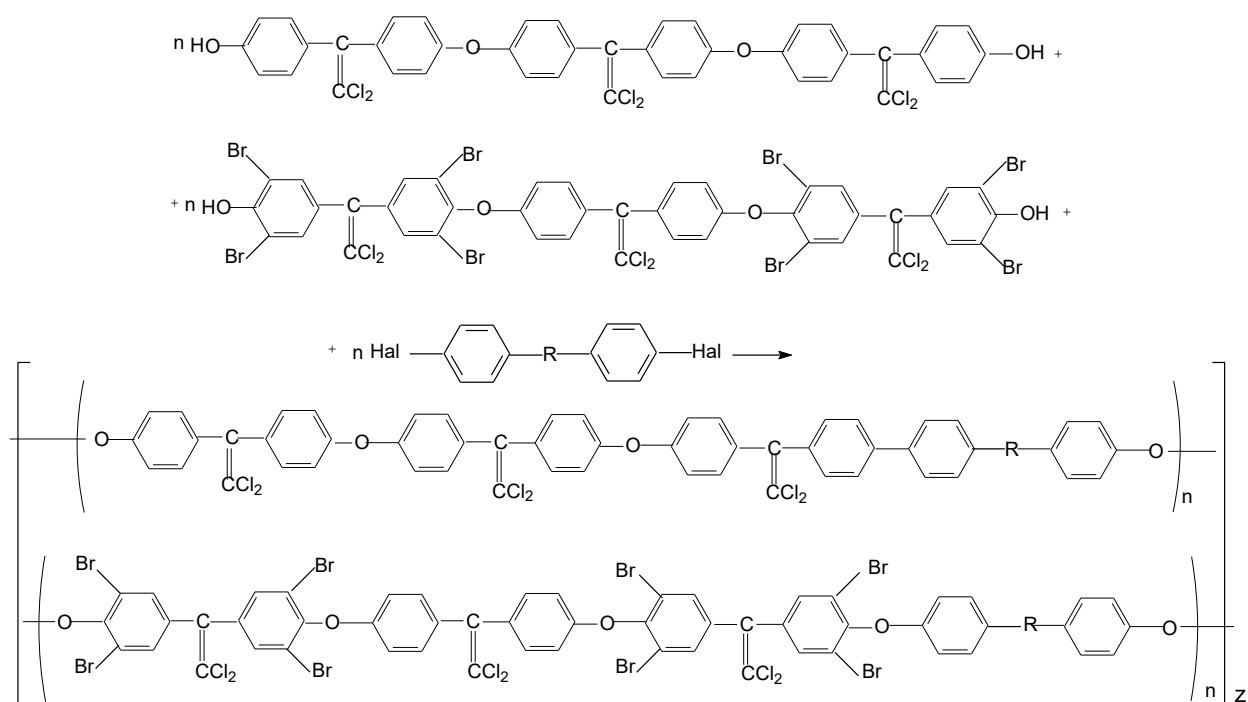
R= -CO₂- и Hal = F в случае получения полиариленэфиркетонов (ПАЭК).

Синтез данных ПАЭС, ПАЭК и сополимеров проводили методом высокотемпературной поликонденсации в ДМАА 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.

В случае использования диметилсульфоксида в качестве растворителя на первом этапе фенольные группы исходных мономеров переводили в более активные фенолятные группы за счет взаимодействия с концентрированным раствором NaOH в течение 2 часов, после полной отгонки азеотропной смеси толуол:вода, на второй стадии вводили соответствующее количество ДХДФС или ДФДФК и синтез проводили в течение 4-6 часов.

Синтезированы 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 таблице 14 представлены элементарные звенья и условные обозначения синтезированных полиариленэфирсульфонов, полиариленэфиркетонов, сополиариленэфирсульфонов и сополиариленэфиркетонов.

Исследования показали, что как в первом, так и при втором способах процесс синтеза приводит к образованию полимеров с достаточно высоким показателем приведенной вязкости ($\eta_{\text{прив.}} = 0,5\text{--}0,8$ дл/г).

Возможность получения полиариленэфирсульфонов, полиариленэфиркетонов и сополимеров на основе синтезированных мономеров, в отличие от бисфенола А, высокой молекулярной массы в ДМСО, на наш взгляд, объясняется хорошей растворимостью в данном растворителе за счет наличия полярных дихлорэтиленовых связей и атомов брома с более рыхлой структурой данных полиэфиров.

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

Более высокая растворимость данных полимеров косвенно доказывается и турбидиметрическим титрованием. Пороги коагуляции данных полиэфиров лежат в области более низких значений объемной доли осадителя по сравнению с соответствующими полиэфирами на основе бисфенола А.

Ниже показано, что ИК-спектры полиэфирсульфонов и полиэфиркетонов содержат полосы, характерные для полимеров таких структур.

Данные ИК-спектроскопии

ПЭСС	ν , см ⁻¹	Основные группы
ПАЭС-1	920-940 980 1150-1170, 1300, 1320	Ar-O- >C=CCl ₂ -SO ₂ -
ПАЭС-2	920-940 980 1150-1170, 1300, 1320 500-600	-O- >C=CCl ₂ -SO ₂ - Ar-Br
ПАЭК-1	920-940 980 1665, 1770-1780 500-600	-O- >C=CCl ₂ -C=O- Ar-Br
ПАЭК-2	920-940 980 1665, 1770-1780 500-600	-O- >C=CCl ₂ -C=O- Ar-Br

Синтезированные ПАЭС и ПАЭК по результатам рентгеноструктурного анализа и результатам дифференциальной сканирующей калориметрии не проявляют кристалличность . Хорошо растворимы в хлорированных алифатических углеводородах, в ДМАА, ДМСО, ДМФА.

Методом флюоресцентного анализа показано наличие атомов галогена и серы в структуре ПАЭС. В качестве примера приводятся данные рентгенофлюоресцентного анализа для образца ПАЭС-1 (рис. 22).

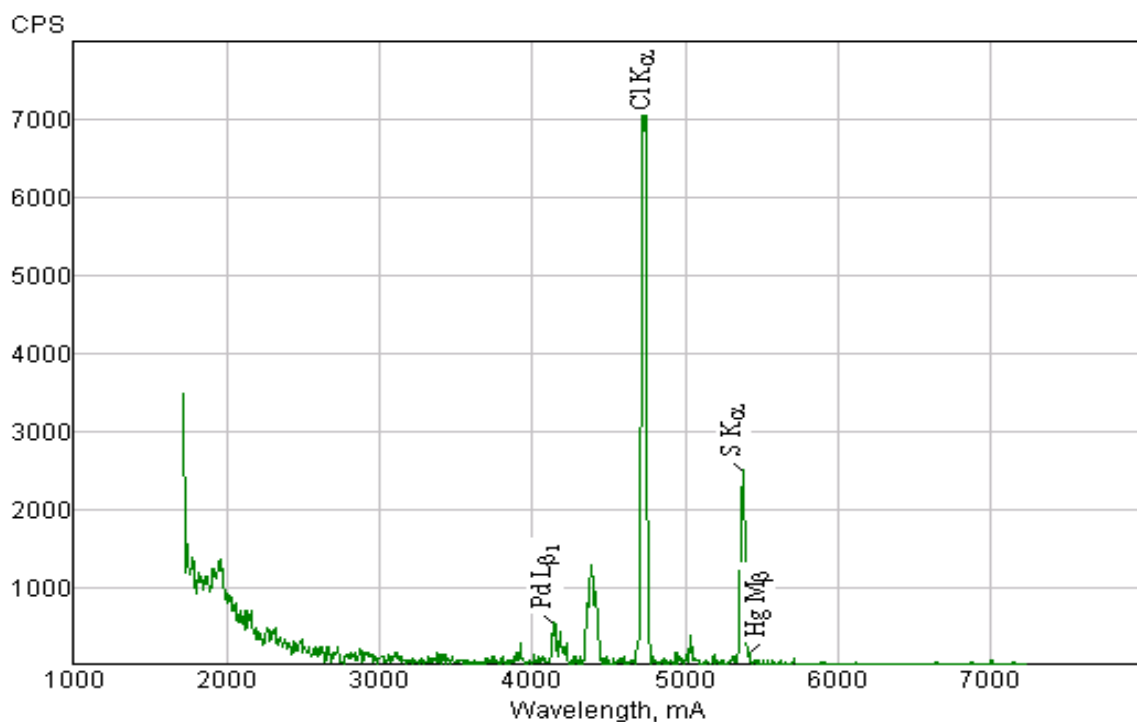


Рис. 22. Рентгенофлуоресцентный анализ ПЭС-1.

Ароматические полиэфиры проявляют высокую устойчивость во многих агрессивных средах, однако концентрированные растворы щелочей и серной кислоты легко их разрушают. Известными путями повышения химической стойкости этих полимеров являются насыщение макроцепи более стойкими связями, тем самым уменьшить долю малостойких связей, а лучше всего их исключить, использование эффекта экранирования, т.е. введение больших объемных заместителей, мешающих проникновению агрессивной среды к малостойким связям и др. В этом плане наличие в синтезированных полимерах относительно стойких сульфоновых и кетонных групп в совокупности с устойчивыми дихлорэтиленовыми группами и объемными атомами брома должно способствовать повышению химической стойкости.

Испытание образцов синтезированных полиэфиров подтвердило их стойкость ко многим химически активным средам. Полиэфирсульфоны и полиэфиркетоны на основе 1,1-бис(4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена мало устойчивы в щелочной среде, а полиэфиры на основе бромированного мономера с дихлорэтиленовой группой проявляют более высокую стойкость и это можно объяснить проявлением эффекта экранирования заместителями в виде

атомов брома в остатках бисфенола 1,1-бис(3,5-дибром-4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена (табл. 16).

Таблица 16

Химическая стойкость полиэфиров

Полиэфиры:	Время вы- держки, ч	Потеря массы, %		
		HCl (36,5%)	H ₂ SO ₄ (30%)	NaOH (10%)
ПАЭС-1	24	0,20	0,14	0,11
	48	0,37	0,24	0,25
	168	0,53	0,88	-1,10
ПАЭС-2	24	0,11	0,26	0,14
	48	0,25	0,37	0,26
	168	0,77	0,92	-1,28
	24	0,11	0,26	0,14
ПАЭК-1	24	0,17	0,51	0,27
	48	0,32	0,68	0,65
	168	0,75	1,82	-1,85
ПАЭК-2	24	0,10	0,23	0,09
	48	0,25	0,50	0,18
	168	0,49	0,85	-0,92
Со-ПАЭС	24	0,19	0,23	0,12
	48	0,28	0,29	0,28
	168	0,36	0,45	-0,55
Со-ПАЭК	24	0,17	0,12	0,20
	48	0,18	0,21	0,35
	168	0,35	0,59	-0,29

Свидетельством высокой стойкости указанных полиэфиров является то, что после выдержки пленочных образцов последние не теряют ни целостности образца, ни значения приведенной вязкости полимеров. Потеря приведенной вязкости не превышает и 7% от массы образца.

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

Все образы ПАЭС, ПАЭК, со-ПАЭС и со-ПАЭК проявляют высокую термоокислительную стойкость (табл. 17). 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.

Таблица 17

Данные термогравиметрического анализа и значения кислородного индекса полиэфиров

Полиэфир	T _c , °С	Потеря массы, °С			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

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

Известно, что огнестойкость галогенсодержащих полимеров в зависимости от природы галогена уменьшается в ряду: Br>Cl>F. Наличие атомов брома существенно повышает огнестойкость полиэфиров. Во всех синтезированных образцах содержатся атомы хлора в виде дихлорэтиленовых групп >C=CCl₂ и некоторых одновременно присутствуют атомы хлора и атомы брома (табл. 17).

Как видно из таблицы, значения кислородного индекса связаны с содержанием атомов галогена, особенно атомов брома, в макромолекуле синтезиро-

ванных ПАЭС и ПАЭК. Причиной высоких показателей огнестойкости является наличие в полимерах большого количества атомов галогена, которые на первых же этапах горения «гасят» активные радикалы, а также атомов углерода, образующие большое количество коксообразных продуктов, которые выступают в качестве дополнительного барьера к доступу кислорода.

Таким образом, в результате проведения анализа литературных данных и патентных исследований было выявлено, что технологические процессы синтеза теплостойких функциональных конструкционных ароматических полиэфиров с использованием высокоэффективных методов поликонденсации в растворе, являющиеся объектом разработки, соответствуют общемировому техническому уровню и конкурентоспособны.

В работе получены новые термо- и теплостойкие высокопрочные ароматические полиэфиры, содержащие арилатные, карбонатные, сульфоновые и кетонные группы с высокими показателями стойкости к горению и агрессивным средам, которые применимы в качестве пленочных и конструкционных материалов.

Одним из достоинств предлагаемых в настоящей работе полиэфиров является ненасыщенность структуры этих полимеров, что заключается в наличии в макроцепи $>C=CCl_2$ -группы, которые при определенных температурно-временных условиях способны раскрываться и давать сшитые структуры, а это может существенно улучшить ряд эксплуатационных характеристик материалов. Наличие в структурах полиэфиров различных атомов и группы атомов 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.

Ниже представлены (табл. 18) свойства некоторых наиболее оптимальных составов полученных полиэфиров в сравнении с широко известными промышленно выпускаемыми полиэфирами.

Таблица 18

Некоторые технологические свойства полиэфиров

Показатели	ПЭА-3	ПЭА-7	Со- ПАЭС	Промышленные полиэфиры		
				ПК	ПАР	ПСн
$T_c, ^\circ\text{C}$ (ДСК)	205	210	205	149	-	-
$T_c, ^\circ\text{C}$ (ТМА)	-	-	-	150	175	180
$T_{2\%}$ (Термостой- кость)	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 полиэфиры 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 кетогруппы, 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, полиэфиры и со-полиэфиры, определены их основные физико-химические, механические и термические свойства.
4. Установлено, что синтезированные полиэфиры 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 ЛИТЕРАТУРЫ

1. Виноградова, С.В. Полиарилаты. Получение и свойства. / С.В. Виноградова, В.А. Васнев, П.М. Валецкий // Успехи химии. – 1994. -Т. 63. - № 10. - С. 885-904.
2. Коршак, В.В. Полиарилаты / В.В. Коршак, С.В. Виноградова. -М.: Химия. - 1964. - 72 с.
3. Родивилова, Л.А. Полиарилаты - новые термостойкие полимеры / Л.А.Родивилова // Пластические массы. Сборник трудов НИИ пластических масс. - М.: Химия. - 1970. - С. 91-100.
4. Микитаев, А.К. Получение ароматических полиэфиров высокотемпературной поликонденсацией / А.К. Микитаев, Г.Б. Шустов, А.М. Хараев. //Пластические массы. - 1984. - № 7. - С. 61-62.
5. Tabuti rchide. Polyarylates «TJ-polymers» // JETI: Jap. Energy and Technol. Intell., - 1986. - Vol. 6. - P. 69-72.
6. Maoleston, B.Y. Polyesters: properties spectrum in broadening / B.Y. Maoleston, // Mod. Plast. Int., - 1993. - Vol. 7. - P. 26-27.
7. Дифенилолпропан (Бисфенол - А). Обзор мирового производства // Евразийский химический рынок. 2005-2019 [Электронный ресурс]. URL: <http://www.chemmarket.info/ru/home/article/799/>.
8. Виноградова, С.В. Кардовые полигетероарилены. Синтез, свойства и своеобразие / С.В. Виноградова, В.А. Васнев, Я.С. Выгодский // Успехи химии. – 1996. – Т.65. - №3. – С.266-295.
9. Виноградова, С. В. Кардовые полимеры / С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский - Успехи химии. -1973. - Т. 42. -№7. - С. 1225-1264.
10. Папава, Г.Ш. Исследование механических и диэлектрических свойств полиэфиров с кардовыми группировками адамантами / Г.Ш. Папава, Л. А. Беридзе, Н.С. Гелашвили и др.- Сообщ. АН Гр.ССР. – 1983. Т. III, №3. - С. 521-524.

11. Mallakpour, Sh. Preparation and characterization of novel optically active poly (amide-ester-imide) s based on bis (p-aminobenzoic acid)-N-trimellitimidyl-S-valine via direct polyesterification / Sh. Mallakpour, M. Kolahdoozan // Iranian Polymer Journal. - 2006. – V.15. – I. 470. - P. 307-315.
12. Turner, S.R. Chemistry and Technology of Step-Growth Polyesters / S.R. Turner, Y. Liu // Polymer Science: A Comprehensive Reference. - V. 5. -2012. -P. 311-331.
13. Shelgayev, V.N. Thermooxidative ageing of polyarylate-polyarylene sulphonoxides / V.N. Shelgayev, A.S. Shabayev, A.K. Mikitayev, V.V. Korshak // Polymer Science U.S.S.R. – 1985. – Vol. 27. - No. 10. – P. 2431-2435.
14. Шелгаев, В.Н. К вопросу о конкурирующих процессах, имеющих место на различных стадиях термолиза, поли-(арилат-ариленсульфоноксидных) блок-сополимеров / В.Н. Шелгаев, М.М. Газаев, Г.Е. Заиков, А.С. Шабает, М.Б. Гокжаев, А.К. Микитаев // Пластические массы. – 2011. – № 2. – С. 25-30.
15. Шелгаев, В.Н. Исследование закономерностей термических превращений поли-(арилат-ариленсульфоноксидов) в области умеренно повышенных температур / В. Н. Шелгаев, М. М. Газаев, А. С. Шабает, Г.Е. Заиков, А.К. Микитаев // Пластические массы. – 2011. – № 1. – С. 45-48.
16. Виноградова, С.В. Ароматические простые полиэфиры кардового типа /С.В. Виноградова, В.В. Коршак, С.Н. Салазкин, А.А. Кульков //Высокомол. соед. – 1972. - 14А. № 12. – С. 2545-2552.
17. Виноградова, С.В. Тенденции развития поликонденсации и конденсационных полимеров / С.В. Виноградова, В.А. Васнев // Успехи химии. – 2004. – Т. 73. – № 5. – С. 526-541.
18. Виноградова, С.В. Об относительной реакционной способности некоторых типов диоксисоединений в низкотемпературной поликонденсации. / С.В. Виноградова, В.А. Васнев, Ю.И. Перфилов, В.В. Коршак // Высокомол. соед. - 1972. -Т.14Б. -№6. - С. 457 - 462.

19. Коршак, В.В. Влияние химического строения диолов на некоторые закономерности полиэтерификации в присутствии триэтиламина / В.В. Коршак, С.В. Виноградова, А.В. Васильев, В.А. Васнев // Высокомол. соедин. – 1972. - Т.14А. - №1. - С.56-60.
20. Виноградова, С.В. Влияние химического строения третичных аминов на протекание низкотемпературной полиэтерификации / С.В. Виноградова, Т.И. Митайшвили, В.А. Васнев, В.В. Коршак, М.Б. Меламуд // Высокомол. соедин. - 1970. - Т.13А. - №4. - С. 912-917.
21. Виноградова, С.В. Об относительной реакционной способности хлорангидридов дикарбоновых кислот в низкотемпературной полиэтерификации / С.В. Виноградова, В.А. Васнев, В.В. Коршак. // Высокомол. соедин. – 1971. - Т. 13Б. - № 8. - С.600 -602.
22. Коршак, В.В. Некоторые закономерности акцепторно-каталитической полиэтерификации / В.В. Коршак, В.А. Васнев, С.В. Виноградова, А.В. Васильев // Высокомол. соедин. - 1974. - Т.16А. - №3. - С.502 - 505.
23. Авторское свидетельство № 802308 А1 СССР, МПК C08G 63/18. Способ получения полиарилатов: № 2735232: заявл. 11.03.1979: опубл. 07.02.1981 / Л. Б. Широкова, Е. И. Левин, П. М. Валецкий, С.В. Виноградова, В.В. Коршак, А.С. Коган, А.С. Ткаченко, И.П. Сторожук, Л.Б. Соколов.
24. Патент № 2226537 С2 РФ, МПК C08G 63/183, C08G 63/189, C08G 63/66. Способ получения сложных полиэфиров и сополиэфиров: № 2002104047/04: заявл. 19.02.2002: опубл. 10.04.2004 / А. К. Микитаев, И. П. Сторожук, К. В. Гисак, Н. В. Юхимец.
25. Виноградова, С.В. Некоторые закономерности синтеза полиарилатов дихлордиана в присутствии триэтиламина / С.В. Виноградова, В.А. Васнев, В.В. Коршак, А.В. Васильев, Л.В. Дубровина // Высокомол. соедин. - 1971. - Т.13А. - № 4. - С. 770 -774.

26. Козлов, Г.В. Влияние природы растворителя на структуру и механизм формирования полиарилата в условиях низкотемпературной поликонденсации / Г.В. Козлов, К.Б. Темираев. // Доклады РАН. – 199. -Т.362. - №4. -С.489.
27. Васнев, В.А. Исследование кинетики и закономерностей акцепторно- каталитической этерификации и полиэтерификации /В.А. Васнев, А.И. Тарасов, С.В. Виноградова, В.В. Коршак // Высокомол. соедин. - 1975. - Т.17А. - № 4. - С.721 -725.
28. Микитаев, А. К. Получение полиарилатов в высококипящих растворителях акцепторно-каталитической поликонденсацией / А. К. Микитаев, А. М. Хараев, Г. Б. Шустов // Пластические массы. – 1985. – № 8. – С. 58.
29. Солдатов, Е.С. Свойства, переработка и применение полиарилатов / Е.С. Солдатов, В.Д. Герасимов, В.С. Наумов, В.А. Маяцкий, М.А. Алексеева, А.А. Лабутина // Пласт. массы. - 1987. - № 11. - С. 34-35.
30. Микитаев, А.К. Получение полиарилатов в высококипящих растворителях акцепторно-каталитической поликонденсацией / А.К. Микитаев, А.М. Хараев, Г.Б. Шустов. //Пластические массы. - 1985. - № 8. - С. 58.
31. Виноградова, С.В. Основные закономерности неравновесной поликонденсации /С.В. Виноградова // Высокомолекулярные соединения. – 1977. – Т.19А. - №4. – С. 667-698.
32. Вологиров А.К., Бештоев Б.З., Ошроева Р.З. Полиарилаты с повышенной химической устойчивостью // Успехи современного естествознания. – 2005. – № 7. – С. 50-50; URL: <https://natural-sciences.ru/ru/article/view?id=8777>
33. Вологиров А.К., Микитаев А.К. Синтез и исследование свойств ненасыщенных полиарилатов // Современные наукоемкие технологии. – 2004. – № 1. – С. 87-88.
34. Буря, А. И. Полиарилаты. Синтез, свойства, композиционные материалы: монография / А. И. Буря, О. П. Чигвинцева, С. П. Сучилина-Соколенко. – Д : Наука і освіта, 2001. – 152 с.

35. Мусаев, Ю.И. Особенности синтеза и механизмы реакции получения полиарилатов, простых ароматических полиэфиров и полипирролов в неводных средах / Юрий Исрафилович Мусаев: Дис. док. хим. наук. Нальчик. 2004. -343 с.
36. СайтоТэруо. Свойства и применение специальных пластмасс// «Когедзайре». «Eng. Mater» 1982, 30, -№9. -С. 32-34.
37. Жирикова, З. М. Исследование изменений молекулярных и структурных характеристик аморфного полиарилата при твердофазной экструзии / З. М. Жирикова, В. З. Алоев // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2022. – Т. 12. - № 1. – С. 17-23.
38. Шленский, О.Ф. Структура и свойства ароматических полисульфонов / О.Ф. Шленский, Н.В. Минакова, В.М. Аристов, Ю.В. Зеленев, Г.П.Быков // Материаловедение. - 1999. - №6. - С. 15- 20.
39. Болотина, Л.М. Развитие исследований в области химии и технологии ароматических полисульфонов / Болотина Л.М, Чеботарев В.П. // Пластические массы. - 2003. - №11. - С. 3-7.
40. Зенитова, Л.А. Полисульфон как функциональный полимерный материал и его производство / Л.А. Зенитова, Е.М.Штейнберг // Международный научно-исследовательский журнал. - 2012. - №6 (6). - С. 23–28. DOI: 10.18454/IRJ.2227-6017.
41. Баранов, А.Б. Исследование технологических характеристик материалов на основе полисульфона / А.Б. Баранов, О.Е. Пексимов, Т.Н. Прудскова, Т.И. Андреева, И.Д. Симонов-Емельянов, Н.Л.Шембель //Тонкие химические технологии. - 2016. - Т. 11. - № 5. - С. 87–90.
42. Штейнберг, Е.М. Применение и производство полисульфона / Е.М. Штейнберг, Е.А. Сергеева, Л.А. Зенитова, И.Ш. Абдуллин. Обзор. //Вестник Казанского технологического университета. - 2012. - Т. 15. - № 20. - С. 168–171.
43. Хасбулатова, З.С. Ароматические полисульфоны / З.С. Хасбулатова. // Пластические массы. – 2008. – № 4. – С. 20-23.

- 44.Альдперн, В.Д. Сульфоновые полимеры фирмы SOLVAY. Свойства и применение / В.Д. Альдперн, З.Г.Каграманов // Пластические массы. – 2006. – № 11. – С. 3-6.
- 45.Темникова, Н. Е. Ароматические полисульфоны: получение, свойства и их применение (обзор) / Н. Е. Темникова, О.В. Стоянов // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2023. – № 7. – С. 2-13.
- 46.Пексимов, О.Е. Термостойкие конструкционные термопласты - полисульфоны марки ПСФ-190, UDEL P-1700. Теплофизические, диэлектрические, физико-механические свойства в широком диапазоне температур и скоростей испытаний / О.Е. Пексимов, В.А. Балабанова, И.Л. Динзбург, С.И.Казаков // Пластические массы. – 2013. -№ 11. - С. 20-21.
- 47.Барботько, С.Л. Пожаробезопасные свойства полисульфонов / С.Л. Барботько, Г.Н. Петрова, Э.Я. Бейдер, Л.М. Болотина, В.П. Чеботарев, С.В. Малышенок, Н.С. Юкин //Пластические массы. - 2005. - № 1. - С. 46-51.
- 48.Асуева, Л.А. Деформационно-прочностные свойства полиэфир-сульфонов / Л.А.Асуева, М.А.Насурова, З.С. Хасбулатова, Г.Б.Шустов // Пластические массы. - 2012. - № 4. - С. 18-20.
- 49.Borodulin, A. S., Kalinnikov A. N., Bazheva R. C. at all. Synthesis and properties of aromatic polyethersulfones / A. S. Borodulin, A.N. Kalinnikov, R.C. Bazheva at all // International Journal of Mechanical Engineering and Technology (IJMET). - 2018. - V. - 9 (13). - P. 1109-1116.
- 50.Хараев, А.М. Полиэфирсульфоны с улучшенными теплофизическими свойствами / А. М. Хараев, Р. Ч. Бажева, М. Б. Бегиева [и др.] // Клеи. Герметики. Технологии. – 2018. – № 7. – С. 15-20.
- 51.Percec, V. Synthesis of aromatic polyethers by Scholl reaction. II. On the polymerizability of 4,4-bis(phenoxy)diphenyl sulfones and of 4,4-bis(phenylthiol)-diphenylsulfone / V. Percec, J.H. Wang, Y. Oishi // J. Polym. Sci., A: Polym. Chem. – 1991. – Vol. 29. – № 7. – P. 949-964.
- 52.Percec, V. Synthesis of aromatic polyethers by Scholl reaction. I. Poly(1,1-dinaphthyletherphenylsulfone)s and poly(1,1-dinaphthyletherphenylketone)s /

- V. Percec, H. Nava // J. Polym. Sci., A. Polym. Chem. – 1988. – Vol. 26. – № 3. – P. 783-805.
53. Percec, V. Synthesis of aromatic polyether's by Scholl reaction. IV. Homopolymerization and copolymerization of α , ω -bis[4-(1-naphthoxy)phenylsulfonyl]perfluoroalkanes / V. Percec, J.H. Wang, Y. Oishi, A.E. Feering // J. Polym. Sci., A: Polym. Chem. – 1991. – Vol. 29 – № 7. – P. 965-976.
54. Кукушкин, Ю. Н. Диметилсульфоксид - важнейший апротонный растворитель / Ю.Н. Кукушкин // Соросовский образовательный журнал. -1997. -9. -С. 54-59.
55. Chupakhin, O. N. Recent Advances in the Field of Nucleophilic Aromatic Substitution of Hydrogen / O. N. Chupakhin, V. N. Charushin // Tetrahedron Lett. –2016. –Vol. - 57. - P. 2665–2672.
56. Шелгаев, В. Н. Влияние молекулярной дефектности на термические свойства некоторых классов тепло- и термостойких полимеров: специальность 02.00.06 "Высокомолекулярные соединения": диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук / Шелгаев Валентин Николаевич. – Нальчик, 2004. – 310 с.
57. Америк, В.В. Прогресс в химии и технологии производства поликарбоната/ В.В.Америк // Пласт. массы. - 2003. - № 11. - С. 11-16.
58. Найденова, Н.С. Исследование химико-технологической системы производства поликарбоната / Н.С. Найденова, М.Г. Давидханова // Успехи в химии и химической технологии. - 2015. - Т. 29. - № 2 (161). - С. 131-134.
59. Букреева, Т.В. Исследование устойчивости тетраметилзамещенных поликарбонатов и мольных соединений к щелочному гидролизу / Т. В. Букреева. О.В. Смирнова, Н.Н. Павлов, Л.В. Иванова, Н.А. Сержантова. - В кн.: Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева. -1980. - вып. 110. - С. 28-32.
60. Букреева Т. В. Исследование процесса синтеза и свойства поликарбонатов с повышенной гидролитической устойчивостью. - Дисс.

- канд. хим. наук.-М. -МХТИ. -1979. -157 с.
- 61.Патент 5300624 США. / Boden Eugene P., Pheleps Peter D. Method for making flame retardant polycarbonate. -МПК ⁵ C 08 G 64/24. General Electric Co. N 66.381.
- 62.Патент 3516969 (США). Polycarbonates from adamantyl bisphenols. /Moore R.B., Duling J.N. - РЖХим, 1971,8С 292
- 63.Смирнова, О.В. Синтез и исследование свойств поликарбонатов на основе галогенсодержащих полициклических дифенолов / О.В. Смирнова, В.М. Гладышев, Г.В. Казакова. - Высокомолекул. соедин. -Б. -1978. Т. 20. - №8. - С. 590-593.
- 64.Lin, M.S. Polymers with improved flammability characteristics. Phenonphtalein related copolycarbonates / M.S. Lin, E.M. Pearce. – J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.– 1981. - V.19. -№9. - P. 2151-2160.
- 65.Патент 3516969 (США). Polycarbonates from adamantyl bisphenols. /Moore R.B., Duling J.N. – РЖХим. - 1971.- 8С 292.
- 66.Смирнова, О.В. Синтез и исследование свойств поликарбонатов на основе галогенсодержащих полициклических дифенолов / О.В. Смирнова, В.М. Гладышев, Г.В. Казакова. - Высокомолекул. соедин. -Б. - 1978. Т. 20. - №8. - С. 590-593.
- 67.Lin, M.S. Polymers with improved flammability characteristics / M.S. Lin, E.M. Pearce. Phenonphtalein related copolycarbonates. – J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. – 1981. V.19. -№9. - P. 2151-2160.
- 68.Смирнова, О.В. Поликарбонаты на основе фенолфталеина / О.В. Смирнова, А.К. Микитаев, Г.С. Колесников. - Высокомолекул. соедин. – А - 1966. - т. 10, - № I. - С. 103-106.
- 69.Смирнова, О.В. Синтез поликарбонатов на основе фенолфталеина и фосгена методом низкотемпературной поликонденсации / О.В. Смирнова, О.Г. Фортунатов, В.В. Коршак, О.А. Агапов. - Высокомолекул. соедин. -А. – 1975. - Т. 17. - №12. - С. 2669-2675.

70. Сингх, Р.К. Свойства смешанных поликарбонатов / Р.К. Сингх, Е.В. Коровина, М.Л. Кербер, О.В. Смирнова. - Пласт. Массы. -1977. -№ 8. - С. 11-13.
71. Кожина, В.А. Синтез и исследование поликарбонатов с самозатухающими свойствами /В.А. Кожина. - Дисс. канд. хим. наук. – М. – МХТИ. – 1977. - 184 с.
72. Хараев, А.М. Химическая модификация поликарбоната (обзор) / А. М. Хараев, Р. Ч. Бажева, А. А. Чайка, Е. Б. Барокова // Пластические массы. – 2006. – № 9. – С. 25-30.
73. Хараев, А. М. Композиционные материалы на основе поликарбоната (обзор) / А. М. Хараев, Р. Ч. Бажева, А. А. Чайка // Пластические массы. – 2006. – № 8. – С. 26-31.
74. Дубровина, Л. В. Исследование влияния способа синтеза поли(арилат-арилсульфонксидных) блок-сополимеров на некоторые их свойства / Л. В. Дубровина, М.А. Пономарева, Л.Б. Широкова, И.П. Сторожук, П.М. Валецкий // Высокомолек. соед. -1981. - Т. 23Б. - № 5. - С. 384-388.
75. Широкова, Л.Б. Свойства нерегулярных поли(арилат-арилсульфонксидов) на основе олигоарилсульфонксидов с различной степенью полимеризации / Л. Б. Широкова, И. П. Сторожук В. С. Воищев, В. А. Белоглазов, В. С. Еремин // Высокомолек. соед. - 1982. - Т. 24А.- № 9. - С. 1974-1980.
76. Воищев, В. С. Переходы и релаксационные явления в полиарилат-полиарилсульфонксидных блок-сополимерах / В.С. Воищев, И.П. Сторожук, В.А. Белоглазов, В.С. Еремин, П.М. Валецкий, С.В. Виноградова, В.В. Коршак // Высокомолек. соед. - 1984. - Т. 26А. - № 1. - С. 124-128.
77. Воищев, В. С. Температурные переходы в полиарилат-полиарилсульфонксидных блок-сополимерах, состоящих из высокомолекулярных блоков / В.С. Воищев, В.П. Дьячкова, П. М. Валецкий, И.П. Сторожук, В. В. Коршак // Высокомолек. соед. - 1985. - Т. 27Б. - № 7. - С. 506-510.

78. Korshak, V.V. Synthesis and properties of block copolymers of polycondensation type / V.V. Korshak, P.M. Valetskii, I.P. Storozhuk // *Makromol. Chem.* - 1984. - V. 6. - P. 55-75.
79. Kochergin, Yu. S. Binders Based on Mixtures of Epoxy Polymers and Thermoplasts. Part 4. Relaxation Properties of Epoxy Polymers Modified with Polysulfone–Polydimethylsiloxane–Polysulfone Block Copolymers / Yu. S. Kochergin, T. Hryhorenko, Wu. Yiqi // *Polymer Science, Series D.* – 2022. – Vol. 15, No. 3. – P. 330-335.
80. Сторожук, И.П. Химически модифицированные полисульфоны и их свойства / И.П. Сторожук, В.М. Алексеев, А.Н. Калинин, А.С. Бородулин // *Все материалы. Энциклопедический справочник.* – 2021. – № 6. – С. 24-33.
81. Райгородский, И. М. Полиорганополисилоксановые сополимеры / И. М. Райгородский, В. С. Рабкин, В. В. Киреев // *Высокомолекулярные соединения. Серия А.* – 1995. – Т. 37, № 3. – С. 445-449.
82. Райгородский, И. М. Силоксансодержащие поликонденсационные блок-сополимеры с кремний-углеродной связью между блоками: специальность 02.00.06 «Высокомолекулярные соединения»: автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук / Райгородский Игорь Михайлович. – Москва, 2003. – 52 с.
83. Райгородский, И.М. Новые поликарбонатсилоксаны на основе силоксан-*N*-фталимидинов / Д. О. Анашкин, И. М. Райгородский, А. Д. Кирилин, П. А. Стороженко // *Тонкие химические технологии.* – 2021. – Т. 16, № 1. – С. 16-25. – DOI 10.32362/2410-6593-2021-16-1-16-25.
84. Анашкин, Д. О. Полиорганозэфир-полисилоксаны / Д. О. Анашкин, И. М. Райгородский, В. М. Копылов // *Пластические массы.* – 2012. – № 12. – С. 24-35.
85. Godovskii, Y. K. The phase composition of polyblock block-copolymers of polyarylene sulphonoxide and polyethylene oxide / Y. K. Godovskii, I. A.

- Volegova, A. I. Aksenov [et al.] // Polymer Science U.S.S.R. – 1983. – Vol. 25, No. 9. – P. 2326-2336. – DOI 10.1016/0032-3950(83)90434-3.
86. Jeong, Sang Cheol Miscibility of poly(styrene-co-acrylonitrile) with random copolymers of tetramethyl bisphenoI-A polyarylate and tetrabromo bisphenoI-A polyarylate/ Sang Cheol Jeong, Han Mo Jeong, Myung-Hwan Oh and Byung Kyu Kim// Polymer Bulletin. – 1994. -33. - P. 237-239.
87. Иванов, М.В. Разработка полуволоконной мембраны из полиарилат-полиарилатного блок-сополимера для разделения воздуха / М. В. Иванов, И. П. Сторожук, Г. А. Дибров, М. П. Семяшкин, Н. Г. Павлюкович, Г. Г. Каграманов. //Мембраны и мембранные технологии. - 2018. Т.8. - №2. – С.85-92.
88. Иванов, М.В. Выбор системы «полимер-растворитель-коагулянт» для экологически безопасного формования полуволоконных газоразделительных мембран /Иванов М.В., Сторожук И.П., Дибров Г.А., Павлюкович Н.Г., Каграманов Г.Г. // Химическая промышленность сегодня. - 2016. - № 12. - С. 43-48.
89. Nagasawa, T. Dielectric properties of polyarylate blends /T. Nagasawa, Y. Murata, K. Tadano, R. Kawai, K. Ikehara, S. Yano // Journal of materials science. - 2000. - № 35. – PP. 3077 – 3082
90. Gang, H. Structure and Properties of Thermotropic Polyarylate/Polycarbonate Blends Compatibilized by Catalyst-assisted Ester-Carbonate Interchange Reactions / Ha-Eun Gang, Yunju Chang, Eun-Ji Choi, So-Jeong Lee, Gyu-Tae Park, Ha-Bin Jeon, Soo-Yeon Kim, and Young Gyu Jeong //Fibers and Polymers. -2022. - V.23. -No.7. – PP. 1770-1778.
91. Liu, P. Bisphenol A-based co-polyarylates: synthesis, properties and thermal decomposition mechanism /Pengqing Liu, Luxian Zeng, Guangdou Ye, Jianjun Xu //J. Polym. Res. – 2013. - № 20 (279).
92. Высокотемпературный синтез новых ароматических сополиэфирсульфонкетонов / А. А. Беев, С. Ю. Хаширова, Д. А. Беева, М.У. Шокумова,

- В.А. Гучинов // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения: Материалы XIX международной научно-практической конференции, Нальчик, 03–08 июля 2023 года. – Нальчик: Принт Центр, 2023. – С. 53.
- 93.Беев, А.А. Усовершенствованный способ получения полимеров в растворе в условиях высокотемпературной неравновесной поликонденсации / А. А. Беев, С. Ю. Хаширова, М. У. Шокумова [и др.] // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2023. – Т. 13, № 2. – С. 54-59.
- 94.Беев, А.А. Контролируемый синтез полимеров в растворах методом азеотропной неравновесной поликонденсации / А. А. Беев, С. Ю. Хаширова, М. У. Шокумова, Д.А. Беева, М.Х.Кодзокова// Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения: Материалы XIX международной научно-практической конференции, Нальчик, 03–08 июля 2023 года. – Нальчик: Принт Центр, 2023. – С. 54.
- 95.Адаменко, Н.А. Термостойкие полимерные композиционные материалы, полученные взрывным прессованием. /Адаменко Н.А., Казуров А.В., Агафонова Г.В. //Изв. ВУЗов. Химия и химич. технология, 2006, т.49, №6, с.123-124.
- 96.Адаменко, Н.А. Структурные изменения полиарилата при взрывном прессовании порошков / Н.А. Адаменко, С.М. Залина, В.Н. Арисова, М.У.Хашиева // Изв. ВолгГТУ, сер. Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении. - Вып.6. – 2012. -№9 (96). - С.89-92.
- 97.Адаменко, Н.А. Влияние способа получения на структуру полиарилата / Н. А. Адаменко, Г. В. Агафонова, А. В. Казуров, В.Н. Арисова, В.А. Дунаев // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2017. – № 6(201). – С. 42-45.

98. Адаменко, Н.А. Свойства металлонаполненных полиарилатов, полученных взрывным прессованием / Н.А. Адаменко, Рыжова С.М. // Физика и химия обработки материалов. - 2014. - № 5. - С. 54-60.
99. Шайтанов, Д.А. Структурные изменения при взрывном прессовании полиарилатфторопластовой композиции / Д. А. Шайтанов. Смотр-конкурс научных, конструкторских и технологических работ студентов Волгоградского государственного технического университета. Волгоград, 16–19 мая 2017 г. В 2 ч. Ч. 1: тез. докл. – Волгоград. - 2017. –С. 71.
100. Дробот, Л.Ю. Влияние исходной пористости порошковой полиарилатфторопластовой смеси на формирование структуры при взрывной обработке в ампуле / Л. Ю. Дробот, В. А. Дунаев. Смотр-конкурс научных, конструкторских и технологических работ студентов Волгоградского государственного технического университета. Волгоград, 16–19 мая 2017 г. В 2 ч. Ч. 1: тез. докл. – Волгоград. - 2017. –С. 57.
101. Кочергин, Ю. С. Релаксационные свойства композитных материалов на основе эпоксидно-каучуковых смесей, отвержденных кардовым полиарилатом / Ю. С. Кочергин, В. В. Золотарева // Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. – 2022. – № 1(153). – С. 55-62.
102. Pak, V. M. Prospective Electric Insulation Materials for Insulation Systems of Electric Machines / V.M. Pak, G.P. Safonov, A.V. Papkov, and P.V. Vorobyov // Russian Electrical Engineering. - 2011, V. 82. -No. 4. -P. 194–196.
103. Сорокин, А.Е. Влияние гибкости полимерной цепи на трибологические свойства полиарилатов ДВ и ФВ / Сорокин А.Е., Краснов А.П., Зюзина Г.Ф., Баженова В.Б., Клабукова Л.Ф., Щеглов П.А. // Вопросы материаловедения. - 2012. - № 4 (72). - С. 223-230.
104. Мацеевич, Т. А. Оценка модулей упругости смесей поливинилхлорида с рядом синтетических полимеров / Т. А. Мацеевич, Т. В. Жданова, А. А. Аскадский // Строительные материалы. – 2022. – № 5. – С. 52-57.

105. Гусева, М.А. Исследование процесса совмещения эпоксидных олигомеров с полиарилатом / М. А. Гусева, Е. А. Афанасьева, М. А. Хасков, Н. В. Антюфеева // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2019. – Т. 25, № 1. – С. 19-28.
106. Сорокин, А.Е. Взаимодействие в смеси полиарилата с полиариленаэфиркетонам при высокотемпературной переработке / А. Е. Сорокин, А. П. Краснов, В. В. Шапошникова, С.Н. Салазкин, М.В. Горошков, А.В. Наумкин // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2019. – Т. 62, № 8. – С. 147-154.
107. Адаменко, Н.А. Исследование полимерных композитов с гибридной матрицей, полученных методом взрывного прессования / Н. А. Адаменко, Г. В. Агафонова, А. В. Казуров, Д. В. Савин // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2019. – № 10(233). – С. 48-52.
108. Адаменко, Н. А. Влияние взрывной обработки на структуру и термомеханические свойства наполненного политетрафторэтилена / Н. А. Адаменко, Г. В. Агафонова // Пластические массы. – 2017. – № 1-2. – С. 9-11.
109. Адаменко, Н.А. Влияние температурно-временного режима спекания на структуру и свойства композита на основе политетрафторэтилена / Н. А. Адаменко, Г. В. Агафонова, А. В. Казуров, Л. Ю. Дробот // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2017. – № 10(205). – С. 70-74.
110. Адаменко, Н.А. Исследование теплофизических свойств композитов полиарилата с фторопластом-4 / Н. А. Адаменко, Г. В. Агафонова, М. В. Прохновский, Л.Ю. Дробот // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2016. – № 2(181). – С. 38-41.
111. Адаменко, Н. А. Структурные изменения полиарилатфторопластового композита при ударно-волновой обработке / Н. А. Адаменко, Г. В. Ага-

- фонова, Л. Ю. Дробот // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия 1: Естественные и технические науки. – 2016. – № 3. – С. 24-27.
112. Чигвинцева, О.П. Исследование теплофизических свойств органопластиков на основе термопластов / О.П. Чигвинцева, В.В. Киприч // Наукові нотатки. - 2016. - № 53. - С. 183-187.
113. Адаменко, Н.А. Особенности структурообразования полиарилатфторопластовой композиции при взрывной обработке в ампуле / Н. А. Адаменко, Г. В. Агафонова, В. Н. Арисова, Л. Ю. Дробот // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2015. – № 12(175). – С. 46-50.
114. Сорокин, А.Е. Модифицированные трибологические композиции на основе полиарилата / А. Е. Сорокин, А. П. Краснов, М. В. Горошков, Л. Ф. Клабукова // Успехи в химии и химической технологии. – 2017. – Т. 31, № 11(192). – С. 114-116.
115. Сорокин А.Е., Исследование трибологических свойств системы полиарилатов ДВ-ФВ / А. Е. Сорокин, А. П. Краснов, А. В. Наумкин, Г.Ф. Зюзина, П.А. Щеглов // Трение и износ. – 2016. – Т. 37, № 6. – С. 712-720.
116. Сорокин, А.Е. Исследование поверхности контртела при трении о полиарилатные композиции / А. Е. Сорокин, А. В. Наумкин, Л. Ф. Клабукова, А. П. Краснов // Успехи в химии и химической технологии. – 2016. – Т. 30. - № 10(179). – С. 91-93.
117. Сорокин, А.Е. Влияние совместимости в смесях полиарилатов на трение / А.Е. Сорокин, А.П. Краснов, М. В. Горошков, Л. Ф. Клабукова, Г.Ф. Зюзина // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2017. – Т. 60. - № 10. – С. 58-67.
118. Sorokin, A.E. Study on tribological properties of the DV–FV polyarylate system / A. E. Sorokin, A. P. Krasnov, A. V. Naumkin [et al.] // Journal of Friction and Wear. – 2016. – Vol. 37, No. 6. – P. 535-543.

119. Морыганов, А.П. Современные проблемы модификации природных и синтетических волокнистых и других полимерных материалов: теория и практика / А. П. Морыганов, В. Н. Галашина, Н. В. Евсюкова [и др.]; Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН. – Санкт-Петербург: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН. -2012. – 446 с.
120. Саид-Галиев, Э.Е. Поликонденсация в сверхкритическом диоксиде углерода: вклад Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук / Э. Е. Саид-Галиев, М. Л. Кештов, А. Р. Хохлов [и др.] // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2020. – № 6. – С. 1035-1053.
121. Сорокин, А.Е. Трение полимерных смесей на основе полиарилата ДВ / А. Е. Сорокин, В. Б. Баженова, Л. Ф. Клабукова, А. П. Краснов // Успехи в химии и химической технологии. – 2013. – Т. 27, № 3(143). – С. 104-108.
122. Вологиров, А.К. Термоотверждаемые герметики / А.К. Вологиров, А.К. Микитаев, Д.А. Беева, А.А. Беев. //Клеи. Герметики. Технологии. - 2015. - № 4. - С. 7-11.
123. Шелгаев, В.Н. Практика применения хроматографии при синтезе и исследовании полимеров / В.Н. Шелгаев, А.С. Шабаев, М.Б. Гокжаев. В сборнике: Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения. Материалы XIV Международной научно-практической конференции. - 2018. - С. 258-261.
124. Темираев, К.Б. Структурный анализ плотности ароматических сополиэфирсульфонформалей /К.Б. Темираев, М.В. Худоян, И.В. Мишенина, Г.Б. Шустов, Р.А. Шетов //Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. - 2021. - Т. 11. -№ 2. - С. 44-47.
125. Микитаев, А.К. Синтез и свойства галоидсодержащих полиарилатсульфоновых блок-сополимеров /А.К. Микитаев, В.В. Коршак, Г.Б.

- Шустов //Высокомолекулярные соединения. - 1982. - Т. 24. - № 12. - С. 2558.
126. Темираев, К.Б. Гибкоцепные сополисульфоны /К.Б. Темираев, М.В. Худоян, И.В. Мишенина, Г.Б. Шустов //Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. - 2020. - Т. 10. - № 4. - С. 47-50.
127. Темираев, К.Б. Бромированные и хлорированные в ядро ароматические сополисульфоны /К.Б. Темираев, М.В. Худоян, И.В. Мишенина, Г.Б. Шустов //Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. - 2020. - Т. 10. - № 4. - С. 43-46.
128. Mikitaev, A.K. Synthesis and properties of block-copolysulfonarilates / A.K. Mikitaev, G.B. Shustov, A.M. Kharaev //Polymer Science U.S.S.R. - 1984. - Т. 26. - № 1. - С. 75.
129. Авторское свидетельство SU 1002327 A1, 07.03.1983. Способ получения модифицированного полиарилата /Микитаев А.К., Коршак В.В., Газзаев М.А., Шустов Г.Б., Беев А.А., Керефов А.Х. Заявка № 3314382 от 18.05.1981.
130. Mikitaev, A.K. Ungesättigte Aromatische Polyester Auf Der Basis Von Chloralderivaten Als Konstruktions- Und Folienwerkstoff /A.K. Mikitaev, G.B. Shustov, A.M. Kharaev, V.T. Dorofeev //Acta Polymerica. - 1988. - Т. 39. - № 5. - С. 228-236.
131. Temiraev K.B. Bromine-containing aromatic copolyether sulfones / K.B. Temiraev, G.B. Shustov A.K. Mikitaev //Vysokomolekulyarnye Soedineniya. - Seriya B.-1993. - Т. 35. - № 12. - С. 2057-2059.
132. Хараев, А.М. Синтез и некоторые свойства блок-сополисульфонарилатов на основе олигосульфонфенолфталеинов / А.М. Хараев, А.К. Микитаев, Г.Б. Шустов, Б.И. Кунижев, В.Т. Дорофеев //Высокомолекулярные соединения. - Серия Б. - 1984. - Т. 26. - № 4. - С. 271-274.
133. Kharaev, A.M. Properties of block polyetheretherketones / A.M. Kharaev, A.K. Shaov, R.C. Bazheva //Polymer Scienc. - Series D. - 2022. - Т. 15. - № 2. - С. 255-259.

134. 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.
135. Sultigova, Z. Halogen-containing fire resistant copolyesters / Z. Sultigova, Z. Inarkieva, M. Parchieva, A. Kharaev, R. Bazheva // Key Engineering Materials. - 2021. - Т. 899 KEM. - С. 17-23.
136. Kharaev, A.M. Copolyesters based on 3,5-dibrom-4-hydroxybenzoic acid chloranhydride / A.M. Kharaev, R.C. Bazheva, I.Y. Khochuev, R.A. Kharaeva, Z.K. Sultigova, Z.I. Inarkieva, R.M. Martazanova // Journal of Physics: Conference Series "Advances in Composites Science and Technologies 2020, ACST 2020" - 2021. - С. 012032.
137. Вологиров, А.К. Некоторые особенности термического структурирования блок-сополисульфонарилатов, содержащих аллильные и дихлорэтиленовые группы / А.К. Вологиров. // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. - 2013. - Т. 3. - № 5. - С. 98-103.
138. Кумыков, Р. М. Новые полинафтилимиды на основе 3,3'-диамино-4,4'-дихлор ариленов и ароилен-бис(нафталевых ангидридов) с улучшенной растворимостью, термо- и огнестойкостью / Р. М. Кумыков, А. Б. Иттиев, К. В. Бамбетов // Пластические массы. – 2022. – № 7-8. – С. 10-12. – DOI 10.35164/0554-2901-2022-7-8-10-12.
139. Хараев, А.М. Синтез полиэфиров на основе олигосульфонов, содержащих дихлорэтиленовую группу / А.М. Хараев, Р.Ч. Бажева, Р.В. Лукожев, З.И. Инаркиева, Р.З. Ошроева, Балаева С.М. // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. - 2014. - Т. 4. - № 6. - С. 62-68.
140. Бажева, Р.Ч. Ароматические олигоэфиры и сополиэфиры, содержащие дихлорэтиленовые, кетонные и другие группы в основной цепи / Р.Ч. Бажева. Дисс. ... д.х.н. / Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова. – Нальчик. -2010. – 317 с.

141. Ялхороева, М.А. Галогенсодержащие сополиэфирсульфонсуль-фиды / М.А. Ялхороева, М.М. Парчиева, Р.Ч. Бажева, А.М. Хараев, З.И. Инаркиева, З.Л. Бесланеева //Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. - 2022. - Т. 12. - № 6. - С. 72-76.
142. Kharaev, A.M. The influence of various oligoether additives on the formation of physical and mechanical properties of polysulfone / A.M. Kharaev, R.Ch. Bazheva, Z.L. Beslaneeva, M.K. Vindizheva, R.K. Sabanova//Polymer Science Series D. - 2022. - Т. 15. - № 3. - С. 484-487.
143. Ялхороева, М.А. Ароматические полиэфирсульфоны с улучшенными эксплуатационными характеристиками / М.А. Ялхороева, М.М. Парчиева, А.А. Конгапшев, З.И. Инаркиева, Р.Ч. Бажева, Хараев А.М. //Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. - 2020. - Т. 10. - № 3. - С. 56-59.
144. Кумыков, Р. М. Реакции синтеза простых ароматических полиэфиров и полиэфирариленимидов / Р. М. Кумыков, А. Б. Иттиев, К. В. Бамбетов // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2021. – Т. 64, № 7. – С. 4-20. – DOI 10.6060/ivkkt.20216407.6325.
145. Кумыков, Р.М. Новые полиэфирфталимиды, на основе бис(*n*-аминофеноксид) ариленов и бис(эфирофталевого ангидрида) / Р.М. Кумыков, А.Б. Иттиев, А.А. Кяров, К.В. Бамбетова // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2022. – Т. 12, № 4. – С. 92-96.
146. Хараев, А.М. Полиэфирсульфоны с улучшенными теплофизическими свойствами / А.М. Хараев, Р.Ч. Бажева, М.Б. Бегиева, В.А. Нелюб, А.С. Бородулин //Клеи. Герметики. Технологии. - 2018. - № 7. - С. 15-20.
147. Хараев, А.М. Галогенсодержащие ненасыщенные полиарилэфиркеттоны / А.М. Хараев, Р.Ч. Бажева, М.М. Парчиева, М.А. Ялхороева, З.И. Инаркиева // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2024. – № 9. – С. 23-28. – DOI 10.31044/1994-6260-2024-0-9-23-28.
148. Смирнова, О.В. Поликарбонаты / О.В. Смирнова, С.Б. Ерофеева. – М.:

Химия, 1975. – 288с.

149. Ношей, А. Блок-сополимеры. Критический обзор / Ношей А., Дж. Мак-Грат. Пер. с англ. – М.: Мир, 1980. – 478 с.
150. McIntyre, J.E. The hystorical development of polyesters // Modern polyesters: Chemistry and technology of polyesters and copolyesters / Ed. by J. Scheirs, T.E. Long. John Wiley & Sons/ -2003. - P. 3-28.
151. Бажева Р.Ч. Сопolíмеры на основе галогенсодержащих олигосульфонов / Р.Ч. Бажева, З.С. Хасбулатова, Р.С. Джембулатов, А.А. Конгапшев // Известия Чеченского государственного педагогического университета Серия 2. Естественные и технические науки. – 2020. – Т. 19, № 1(22). – С. 92-100.
152. Заявка 56-133332 (Япония). Способ получения полиэфиркарбонатов. /Симидзу С, Номура И., Харада М. и др. МКИ С 08 G 63/64.
153. Заявка 58-59217 (Япония). Способ получения полиэфир-поликарбонатов /Накагава Т., Огата Н. МКИ С 08 G 63/64.
154. Патент 4330663 (США). Benzoate ester terminated polyester carbonate. /Rosenquise N.R. МКИ С 08 G 63/64, НКИ 528/176.
155. Заявка 3007934(ФРГ). Aromatische Polyester-carbonate, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Herstellung von Spritzdubartikeln, Folien und Ublerzugen /Jacke P., Frei-tag D. МКИ С 08 G 63/64.
156. Заявка 58-59216 (Япония). Способ получения полиэфиркарбоната. /Накагава Т., Огата Н. МКИ С 08 G 63/64.
157. Заявка 57-174318 (Япония). Способ получения ароматических сложных полиэфиркарбонатов /Камияма К., Сахата К., Оно С. МКИ С 08 G 63/62.
158. Патент 4429083 (США). Process for the production of polyester-poly carbonate. /Nakagawa T., Ogata N. МКИ С 08 G 63/64, НКИ 525/439.
159. Патент 4369303 (USA). Process for producing an aromatic polyes-terpolycarbonate /Mori H., Kohyama K., Nakamura K. Приор. № 542I3747I.

160. Колесников, Г.С. Смешанные полиэфиры на основе угольной и терефталевой кислот / Г.С. Колесников, О.В. Смирнова, Ш.А. Самсония. – Высокомолекул. соед. – А. – 1967. -т.9. -№5. -С.1012-1016.
161. Колесников, Г.С. Смешанные полиэфиры угольной и изофталевой кислот / Г.С. Колесников, О.В. Смирнова, Ш.А. Самсония. –Высокомолекул. соед. - Б. – 1967. -т.9. -№1. -С.49-52.
162. Goldberg, E.P. Elastomeric block copolymers / E.P. Goldberg. – J. Polym. Sci. -С. – 1963. - №4. - pt. 1. -P.707-730.
163. Патент 11394I2 (Англия). Polyester-polycarbonate block copolymers. /James E.A., Tyler G.J.- РЖХим. – 1970.- 1С307.
164. Заявка 0849303 ЕПВ. Greco Alberto. Процесс получения поликарбонат сополиэфирдиола. Process for the preparation of polycarbonate copolyester diols МПК 6 С 08 G 63/64. Enichem S. р. А. N 97119779.3.
165. Радзинский, С.А. Полиэфиркарбонаты. Получение и свойства / С.А. Радзинский, М.А. Кляцкин, В.В. Америк, В.Г. Попов. Обзор. инф. сер. «Производство и переработка пластических масс и синтетических смол». – М.: НИИТЭХИМ, 1985. – 52 с.
166. Гедгафова, Ф.В., Закономерности образования поликарбонат-полиакрилатных блок-сополимеров / Ф.В. Гедгафова, О.В. Смирнова, И.П. Сторожук, Н.И.Яковлева. - Деп. рук. № 5668-85. –М. - 1985.
167. Патент 239712 (Испания). Thermoplastic terpolymers. /Fontan I., Laguna O.- С.А. - 1965. - V. 62.- P. 1808.
168. Смирнова, О.В. Поликарбонаты / О.В. Смирнова, Е.В. Коровина, О.Г. Фортунатов. – Пласт. Массы. – 1970. -№12. - С. 9-20.
169. Krieter, M. Neues hochwarmeformbestandiges Polycarbonate /M. Krieter, Osterr. Kunstst. Z. - 1992. – 23 -№ 11 – 12. - P. 294.
170. Арес, El. Un nuevo policarbonato de alta resistencia a la deformacion por calor / El Арес- Rev. plast. mod. - 1993. – 44/ -№ 443. -С. 535-536.
171. Патент 3106544 (США). Block copolycarbonates from bisphenol A and 4,4-bis (hydroxyphenyl) methyl dihalogenyl methanes /Laakso Th. M.,

- Petropoulos M. C – РЖХим. -1995. - 18С 307.
172. Патент 4210741 (США). Phenolphthalein-dihydroxy aromatic compound polycarbonates. /Baggett J.M. – РЖХим. – 1981. - 3С 376.
173. Lin, M.S. Polymers with improved flammability characteristics / M.S. Lin, E.M. Pearce. Phenolphthalein related copolycarbonates. – J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. – 1981. V.19. -№9. - Р. 2151-2160.
174. Цалоева, Н.Г.Сополикарбонаты на основе триптицендиола - 2,5 и бисфенола А, [Текст], автореф. дис. ... канд. хим. наук: 15.17.06, Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева. -М.: 1984. - 20 с.
175. Смирнова, О.В. Поликарбонаты и смешанные поликарбонаты на основе 1,4-диоксиантрахинона и гидрохинона / О.В. Смирнова, А.К. Микитаев, Г.С. Колесников, В.А. Байрамов. - Высокомолекул. соедин. -А. – 1967. т. 9. - №12. -С. 2702-2708.
176. Заявка 2261836 Япония. Ито Юдзи, Хаяси Хисатака, Танигута Тацуо, МПК⁵ С 09 S 9/14, В 29 С 47/00.
177. Максимов, С.И. Синтез и исследование некоторых свойств поликарбонатов на основе 9,9-бис(4-оксифенил)антрацена-10 /С.И. Максимов, О.В. Смирнова. В кн.: Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева. -1980. -вып. 110. -С. 130-132.
178. Максимов, С.И. Синтез и исследование свойств светочувствительных поликарбонатов / С.И. Максимов. – Дисс. канд. хим. наук. – М. МХТИ. – 1981. - 139 с.
179. Заявка 52109591 (Япония). /Моринага Х., Инада Х., Кавасэ С. – РЖХим. -1978. - 24С 431.
180. Заявка 51136794 (Япония). Нарита И., Тагами С., Судзуки Я. – РЖХим. 1978. - 4С 297.
181. Бажева, Р.Ч. Сополикарбонаты, содержащие дихлорэтиленовые группы в основной цепи / Р. Ч. Бажева, А. М. Хараев, З. И. Инаркиева, З. Л. Бесланеева // Пластические массы. – 2017. – № 3-4. – С. 32-35.

182. Бажева, Р.Ч. Огнестойкие сополикарбонаты / Р. Ч. Бажева, А. М. Хараев, А. З. Бажев, З.И. Инаркиева, З.Л. Бесланеева // Пластические массы. – 2016. – № 5-6. – С. 26-30.
183. Петрова, Г.Н. Влияние модифицирующих добавок на пожаробезопасные свойства и технологичность поликарбоната / Г.Н. Петрова, Т.В. Румянцева, Э.Я. Бейдер // Труды ВИАМ. - 2013. - № 6. - С. 6.
184. Симонов-Емельянов, И.Д. Оценка эффективности действия реологических добавок при переработке поликарбоната / И.Д. Симонов-Емельянов, А.А. Юркин, П.В. Суриков, Н.Л. Шембель, Т.И. Андреева, С.А. Радзинский, И.Ю. Золкина, В.В. Америк // Пластические массы. - 2015. - № 7-8. - С. 37-40.
185. Обухов, А.В. Разработка методов получения и исследования наномодифицированного поликарбоната / А.В. Обухов, И.Н. Шабанова, В.И.Кодолов // Химическая физика и мезоскопия. - 2014. - Т. 16. - № 4. - С. 595-601.
186. Сингх, Р.К. О возможности модификации свойств поликарбоната алифатическими олигоэфирами / / Р.К. Сингх, М.Л. Кербер, М.С. Акутин / Изв. высш. учеб. заведений. Химия и хим. технология. - 1977. - т. 20. - №6. – С. 900-902.
187. Соголова, Т.И. О физической модификации твердых аморфных жесткоцепных полимерных тел./ Т.И. Соголова, Н.С. Топуридзе, Н.П.Бессонова //Докл. АН СССР. -1972. -т. 205. -№2. - С. 407-409.
188. Широкова, З.П. Микроскопические исследования структуры поликарбоната / З.П. Широкова, Э.А. Толмачева, Л.Н. Муратова - В. кн.: Машины и тех-нол. перераб. полимеров. Межвуз. сб. науч. тр. – 1972. - №3. - С. 113-115.
189. Патент 2329285 (ФРГ). Polycarbonat-Formmassen./Serini V., . Cohennen W., Vernaleken H., Peiltocker G.
190. Humme, G. Kautschukmedifizierte / G. Humme, H. Rohr, V. Serini. // Angew. macromol. Chem. -1977. - В. 58-59. -Р. 85-94.

191. Патент 3966842 (США). Thermoplastic molding compositions of rubber-reinforced and polycarbonate./Ludwing P., Bird A.L.260-873 (C08 L 67/00).
192. Патент 51-24540 (Япония). Почвостойкие термопластичные композиции. /Кабутоги К., Мацуно. К., Танака О. кл. 25 (I) Д 348 (C 08 L 69/00).
193. General Electric Plastics apuesta por la tecnologia Rev. plast. mod. -1991. – 42. -N 419. - P. 702-708.
194. Song-chao Tang, Li-xia Jiang, Da-fei Zhou (Institute of Material Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China) Gongneng gaofenzi xuebao. //J. Funct. Polym. - 2000. – 13. - N 1. - P. 24-28.
195. Guest, M. J. Thermal aging of bisphenol-A polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene blends / M. J., R. Guest Daele//J. Appl. Polym. Sci. -1995. – 55. - N 10. - P. 1417-1429.
196. Патент 6605659 США. Flame retardant polycarbonate resin/ABS graft copolymer blends. МПК 7 C 08 J 5/10, C 08 K 5/42.
197. Патент 5055505 США. Heat stabilized ABS-polycarbonate polymer blend composition. МПК 5 C 08 K 5/46.
198. Masatoshi, Iji New flame-retarding polycarbonate resin with silicon derivative for electronics products / Iji, Masatoshi, Shin, Serizawa//NEC Res. and Dev. - 1998. – 39. -N 2. - P. 82-87.
199. Naji, Ahmed Extruded polycarbonate/Di-Allyl phthalate composites with ternary conductive filler system for bipolar plates of polymer electrolyte membrane fuel cells / Ahmed Naji, Beate Krause, Petra Pötschke and Amir Ameli // Smart Mater. Struct. – 2019. - 28. – 064004.DOI 10.1088/1361-665X/ab19cb.
200. Акутин, М.С. Упрочнение технологических свойств промышленных термопластов / М.С. Акутин, А.А. Бутиян-Заде, И.С. Ермакова. // Пласт. массы. – 1971. - № I. - С. 36-37.
201. Шаов, А.Х. Органические производные пятивалентного фосфора в ка-

- честве стабилизаторов и модификаторов полимерных материалов (обзор).- ч.1 / А.Х. Шаов,Э.Х. Кодзокова. - Пластические массы. - 2004. - № 12. - С. 21-34.
202. Шаов, А.Х. Физико-механические свойства композиций на основе поликарбоната ПК-3 и бутоксифенилциклогексилфосфиновой кислоты с нанообъемными молекулами /А.Х. Шаов, М.М. Бегретов. - В сб.: Наноструктуры в полимерах и полимерные нанокомпозиты: матер. II Междунар. научно-практ. конф. – Нальчик. -2009. - С. 150-153.
203. Шаов, А.Х. Стабилизация полимеров органическими веществами пентавалентного фосфора / А.Х. Шаов, А.М. Хараев, А.К. Микитаев. – Saarbrücken. -2015. – 315 с.
204. Патент № 2745600 С1 Российская Федерация, МПК В32В 27/30. способ формирования защитного покрытия на прозрачном монолитном поликарбонате: № 2020124317 : заявл. 22.07.2020: опубл. 29.03.2021 / В. И. Самсонов, А. Н. Силкин, А. К. Хмельницкий, П.М. Данилаев, С.А. Михайлов.
205. Патент № 2637673 С1 Российская Федерация, МПК С03С 17/38. Композиция изделий авиационного остекления на основе монолитного поликарбоната : № 201614256: заявл. 28.10.2016: опубл. 06.12.2017 / В. И. Самсонов, О. Ф. Просовский, А. Н. Силкин, А. К. Хмельницкий, М.Ю. Стрелец, С.С. Рубанов, В.А. Садков.
206. Патент № 2477735 С1 Российская Федерация, МПК С08L 81/06, С08L 71/08. Термопластичная композиция на основе полисульфона: № 2011129182/05: заявл. 13.07.2011: опубл. 20.03.2013 / Д. А. Беева, Э. Я. Бейдер, А. К. Микитаев, А. А. Беев.
207. Патент № 2536969 С1 Российская Федерация, МПК С08J 5/22, В 01. Полимерный композиционный материал и способ его получения: № 2013118062/05: заявл. 18.04.2013: опубл. 27.12.2014 / Д. А. Беева, Э. Я. Бейдер, А. К. Микитаев, А. А. Беев.
208. Патент № 2808876 С2 Российская Федерация, МПК С08J 5/06. Способ

- получения мембраны из полисульфона для фильтрации водных сред, № 2022133355: заявл. 19.12.2022: опубл. 05.12.2023/ А.Д. Круглов, М.В. Силкин.
209. Патент № 2680524 С1 Российская Федерация, МПК C08G 65/40, C08G 65/42, C08G 64/04. Способ получения термостойких сополиэфиркетонов с улучшенными физико-механическими характеристиками: № 2018133120: заявл. 18.09.2018: опубл. 22.02.2019 / С. Ю. Хаширова, А. А. Жанситов, К. Т. Шахмурзова, Ж.И. Курданова, И.В. Мусов, А.Э. Байказиев.
 210. Zhou, Yu-Ting. Preparation and characterization of novel soluble polyarylates derived from 9,9-bis[4-(4-chloroformylphenoxy)phenyl]xanthene with various bisphenols / Yu-Ting Zhou, Shou-Ri Sheng, and Xiao-Ling Liu // High Performance Polymers. - 2017. - V. 30. - I. 10. <https://doi.org/10.1177/0954008317744869>.
 211. Han, R. Viscoelastic properties of copolycarbonates comprising isosorbide and 1,4-cyclohexanedimethanol / R. Han, T. Kida, and M. Yamaguchi. // Colloid Polym Sci. - 2023. № 301. - P. 1231–1238. <https://doi.org/10.1007/s00396-023-05143-9>
 212. Sugil, Yum. Synthesis and characterization of isosorbide based polycarbonates / Yum Sugil, Kim Hoyeon, Seo Yongsok //Polymer. -2029. – V.179. -121685. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.121685>
 213. Li, C. Studies on synthesis and optical properties of poly(isosorbide-co-1,4-cyclohexanedimethanol) carbonate / C. Li, X. Long, Q. Wang, et al. //J. Polym. Res. - 2022. V.29. – P. 426. <https://doi.org/10.1007/s10965-022-03267-0>
 214. Nagane, S.S. Aromatic polycarbonates bearing pendant maleimide groups via functional monomer approach: synthesis and characterization / S.S. Nagane, S.S. Kuhire, A.B. Ichake, et al. // J. Polym. Res. – 2020. – V.27 (8). <https://doi.org/10.1007/s10965-019-1909-z>
 215. Lee, C.H. Preparation and mechanical properties of a copolycarbonate

- composed of bio-based isosorbide and bisphenol A / C.H. Lee, H. Takagi, H. Okamoto, et al. // Polymer. - 2015. -V.7. -P. 639–643.
<https://doi.org/10.1038/pj.2015.39>
216. Nica, S. L. MWCNTs Composites-Based on New Chemically Modified Polysulfone Matrix for Biomedical Applications / S. L. Nica, M. F. Zaltariov, D. Pamfil A.Bargan, D.Rusu, C.Găină, D.M. Rață, L.I. Atanase// Nanomaterials. – 2022. – Vol. 12, No. 9. – DOI 10.3390/nano12091502.
217. Sainath, A. V. S. Modification of polysulfone with pendant carboxylic acid functionality for ultrafiltration membrane applications / A. V. S. Sainath, A. V. R. Reddy // Bulletin of Materials Science. – 2013. – Vol. 36, No. 2. – P. 271-276. – DOI 10.1007/s12034-013-0447-2.
218. Ioan, S. Optical, dielectric, and conduction properties of new phosphorus-modified polysulfones / S. Ioan, L. I. Buruiana, E. Avram [et al.] // Journal of Macromolecular Science. Part B: Physics. – 2011. – Vol. 50, No. 8. – P. 1571-1590. – DOI 10.1080/00222348.2010.541848.
219. Kim, I. C. Phospholipids separation (degumming) from crude vegetable oil by polyimide ultrafiltration membrane / I. C. Kim, J. H. Kim, K. H. Lee, T. M. Tak // Journal of Membrane Science. – 2002. – Vol. 205, No. 1-2. – P. 113-123. – DOI 10.1016/S0376-7388(02)00070-4.
220. Темираев, К. Б. Гибкоцепные сополисульфоны / К. Б. Темираев, М. В. Худоян, И. В. Мишенина, Г. Б. Шустов // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2020. – Т. 10, № 4. – С. 47-50.
221. Мельникова, А.Г. Разработка экологически безопасного способа комплексной переработки неиспользованных запасов 1,1,1-трихлор-2,2-бис(4-хлорфенил)этана (ДДТ) // автореферат на соискание ст. к.х.н. – Казань. – 2005.
222. Сибриков, С.Г. Реакция дегидрохлорирования замещенных 1,1,1-трихлор-2,2-диарилэтанов, механизмы и реагенты: Обзор / С.Г. Сибриков, В.Н. Казин, В.В. Копейкин // Изв. вузов. Химия и хим. технология.- 1994.- Т. 37, вып. 10-12.- С. 3-15.

223. Сибриков, С.Г. Химические превращения 1,1,1-трихлор-2,2-диарилэтанов при взаимодействии с нитритом натрия в апротонных диполярных растворителях / С.Г. Сибриков, Н.Г. Сапожникова, Н.Г. Савинский, Г.С. Миронов, В.Н. Казин // Химическая технология. -2003. -№6. -С. 13-15.
224. Сибриков, С.Г. Синтез нитрозамещенных бензофенонов на основе 1,1,1-трихлор-2,2-дифенилэтана / С.Г. Сибриков, В.Н. Казин, В.В. Копейкин, Т.Н. Орлова // Изв. Вузов. Химия и хим. Технология. –1995. – Т. 38, вып. 6. – С. 32-35.
225. Кобельчук, Ю.М. Получение продуктов фенольного типа на основе ДДТ / Ю.М. Кобельчук, И.В. Денисенко, В.Т. Дорофеев // Журнал прикладной химии. -1989. - Т. 62. -№ 11. -С. 2566-2568.
226. Инаркиева, З.И. Конденсационные мономеры на основе хлораля/ 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. Т. VIII, № 1, 2018. – С.39-42.
227. Бажева, Р.Ч. Конденсационные мономеры для синтеза простых и сложных полиэфиров / Р. Ч. Бажева, А. М. Хараев, З. И. Инаркиева, З.Х. Султыгова, Е.Б.Барокова, З.Л. Бесланеева // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2019. – Т. 9, № 1. – С. 52-58.
228. Патент № 2621351 С Российская Федерация, МПК C07C 39/19, C07C 43/29. Мономер для получения поликонденсационных полимеров: № 2015136955: заявл. 31.08.2015: опубл. 02.06.2017 / Р. Ч. Бажева, А. З. Бажев, А. М. Хараев, З. И. Инаркиева.
229. Патент № 2401826 С2 Российская Федерация, МПК C07C 39/19, C07C 43/29, C07C 43/275. Мономер для поликонденсации: № 2008151868/04: заявл. 25.12.2008: опубл. 20.10.2010 / А. М. Хараев, Р. Ч. Бажева, Г. Г. Ольховая, М.И. Истепанов, Ф.К. Казанчева.

230. Хараев, А.М. Ароматические блок-сополимеры в качестве термостойких конструкционных и пленочных материалов / А.М. Хараев, Р.Ч. Бажева, А.А. Чайка, Р.В. Лукожев, З.И. Инаркиева // Пластические массы. - 2013. - № 9. - С. 22-26.
231. Хараев, А.М. Синтез и свойства ненасыщенных блок-сополиэфиркетонов / А. М. Хараев, Р. Ч. Бажева, Р. А. Хараева, Р.В. Лукожев, З.И. Инаркиева // Пластические массы. – 2016. – № 1-2. – С. 24-27.
232. Хараев, А.М. Синтез и свойства полиариленэфиркетонов на основе некоторых производных хлораля / А. М. Хараев, Р. Ч. Бажева, Р. В. Лукожев, З.И. Инаркиева, Е.Б. Барокова // Пластические массы. – 2014. – № 5-6. – С. 24-28.
233. Kharaev, A. M. Aromatic Polyethersulfones with Improved Physical and Mechanical Indices / A. M. Kharaev, R. C. Bazheva, A. A. Kongapshev [et al.] // Polymer Science, Series D. – 2021. – Vol. 14, No. 2. – P. 280-283.
234. Kharaev, A. M. Polyethersulfones with Improved Thermophysical Properties / A. M. Kharaev, R. Ch. Bazheva, M. B. Begieva [et al.] // Polymer Science, Series D. – 2019. – Vol. 12, No. 1. – P. 24-28.
235. Кумыков, Р.М. Синтез и исследование свойств ароматических полиэфиримидов на основе производных хлораля, и ДДТ с использованием процессов полинитрозамещения / Р.М. Кумыков, А.Б. Иттиев, М.Т. Бездугова, А.К. Микитаев, А. Л. Русанов // Успехи современного естествознания. -2005. -№7. – С. 65-66.
236. Кумыков, Р.М. Полихинозалонаты с повышенной термо- и огнестойкостью на основе диаминопроизводных хлораля и ДДТ / Р.М. Кумыков, А.Б. Иттиев, А.Л. Русанов // Современные наукоемкие технологии. - 2004. -№ 1. -С. 89.
237. Кештов, М.Л. Синтез новых 4,4'-бис(арилэтинил)бензофенонов на основе хлораля / М.Л. Кештов, Н.М. Беломорина, Т.М. Казиева, А.Л. Русанов // Изв. РАН. Сер. хим.-1996.- № 3.-С. 670-672.
238. Amarego, W. L. F., Chai C. L. L. Purification of Laboratory Chemicals /

- W. L. F. Amarego, C. L. L. Chai. - Sixth ed. – Elsevier. - 2009. – 90 p.
239. Пунегова, Л.Н. Разработка экологически безопасной технологической схемы получения 1,1-дихлор-2,2-бис-(4-хлорфенил) этилена / Л.Н. Пунегова, А.Н. Глебов, А.Г. Мельникова и др. // Вестник ТО РЭА - 2002. - № 3-4 - С.103-105.
240. Хараев А.М., Полиариленэфиркетоны с дихлорэтиленовыми группами / А.М. Хараев, Р.Ч. Бажева, З.Л. Бесланеева, Д.А. Алакаева, М.М. Парчиева, М.А. Ялхороева // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2024. – № 12. – С. 19-25. – DOI 10.31044/1994-6260-2024-0-12-19-25. A.M. Kharaev, R.C. Bazheva, I.Y. Khochuev, R.A. Kharaeva, Z.K. Sultigova, Z.I. Inarkieva, R.M. Martazanova
241. Калинина, К.С. Анализ конденсационных полимеров / К.С. Калинина, М.А. Моторина, Н.И. Никитина, Н.А. Хачапуридзе. -М.: Химия. - 1984. - 297 с.
242. Витер В. Н. Проба Бейльштейна (реакция Бейльштейна) // Химия и Химики. – 2011. - № 5. – С.289-290.
243. Гордон, А. Спутник химика / А. Гордон, Р. Форд. - М.: Мир. - 1976. - 544 с.
244. Новый справочник химика и технолога: Радиоактивные вещества. Вредные вещества. Гигиенические нормативы / Гл. ред. А. В. Москвин. - СПб.: АНО НПО «Профессионал». - 2004. - 1142 с.
245. Ошин Л. А. Промышленные хлорорганические продукты. - М.: Химия, 1978. – 656 с.
246. Рабек, Я. Экспериментальные методы в химии полимеров: В 2-х частях / Я. Рабек. - Пер. с англ. – М.: Мир. - 1983. – 480 с.
247. Левитина, Т.П. Справочник по органической химии / Т.П. Левитина. Изд-во: Паритет. – 2002. – 448 с.
248. Хараев, А.М. Ароматические полиэфир в качестве термостойких конструкционных и пленочных материалов: Специальность 05.17.06

- «Технология и переработка пластических масс и стеклопластиков»: диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук / Хараев Арсен Мухамедович. – М., 1993. – 317 с.
249. Дубова, Н.М. Титриметрические методы анализа: учебно-методическое пособие / Н.М. Дубова, Т.М. Гиндуллина – Томск: Изд-во Томского политехнического университета. - 2011. - 100 с.
250. Патент № 2401826 С2 Российская Федерация, МПК C07C 39/19, C07C 43/29, C07C 43/275. Мономер для поликонденсации: № 2008151868/04: заявл. 25.12.2008: опубл. 20.10.2010 / А. М. Хараев, Р. Ч. Бажева, Г. Г. Ольховая, М.И. Истепанов, Ф.К. Казанчева, Р.А. Хараева.
251. Патент № 2413713 С2 Российская Федерация, МПК C07C 39/19. Мономер для поликонденсации: № 2009101579/04: заявл. 19.01.2009: опубл. 10.03.2011 / Р. Ч. Бажева, А. М. Хараев, Р. А. Хараева, М.И. Истепанов, М.Б. Бегиева.
252. ГОСТ 4650-80 (Пластмассы. Методы определения водопоглощения).
253. ГОСТ 12020-2018 «Методы определения стойкости к действию химических сред».
254. ГОСТ 24621-91 «Пластмассы и эбонит. Определение твердости при вдавливании с помощью дюметра».
255. ГОСТ 19109-84 «Метод определения ударной вязкости по Изоду».
256. ГОСТ 11262-80 «Метод испытания на растяжение».
257. ГОСТ 21793-76 «Метод определения кислородного индекса».