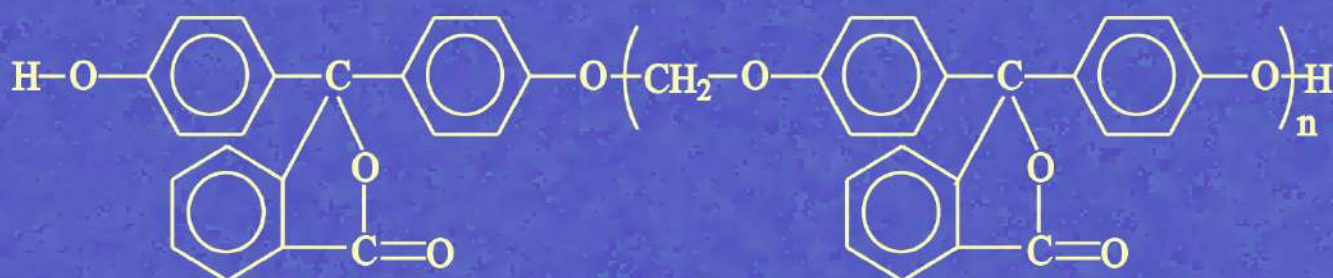




Хасбулатова З. С.

АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИЭФИРФОРМАЛИ

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

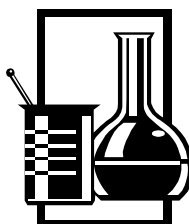


**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Чеченский государственный педагогический институт»**



З.С. ХАСБУЛОВА

АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИЭФИРФОРМАЛИ. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА



Грозный – 2012

Печатается по решению Ученого совета
Чеченского государственного педагогического института

УДК 678
ББК 24.7
Х24

Автор:

Хасбулатова Зинаида Сайдаевна, д.х.н., профессор, зав. кафедрой химии и МП

Чеченского государственного педагогического института.

Рецензенты:

Малкандуев Ю.А.. доктор химических наук, профессор КБГУ им Х.М. Бербекова.

Алоев В.З.. доктор химических наук, профессор КБГСХА им.В.М. Кокова.

Рекомендовано кафедрой химии и МП Чеченского государственного педагогического института

Хасбулатова З.С. Ароматические полиэфирформали. Синтез и свойства. – Грозный: Изд-во ЧГПИ, 2012. – 58 с.

ISBN 978-5-904621-41-4

Одним из наиболее перспективных классов конструкционных полимерных материалов являются ароматические полиэфиры. Поэтому в настоящей монографии дано описание синтеза и различных свойств одного представителя данного класса полимеров.

Монография предназначена для преподавателей, научных сотрудников, аспирантов и студентов высших учебных заведений изучающих химию высокомолекулярных соединений и органическую химию, а также для специалистов в области физикохимии полимеров.

© Чеченский государственный педагогический институт,
2012.

© Хасбулатова З.С., 2012.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

Д,ДФП	– диан, дифенилолпропан, бисфенол А, 2,2-бис-(4'-гидроксифенил) пропан
Ф	– фенолфталеин, 3,3'-бис-(4'-гидроксифенил)фталид
МХ	– метилен хлористый
ТФК	– терефталевая кислота
ИФК	– изофталевая кислота
ДХАТК/ДХАИК	– смесь дихлорангидрида тере- и изофталевой кислоты
ОФ	– олигоформадь
СП	– сополимеры
АКП	– акцепторно-каталитическая поликонденсация
БСП	– блок-сополимеры
ДМСО	– диметилсульфоксид
<i>n</i> ОБК	– <i>n</i> -оксибензойная кислота
ТОБ	– терефталойл-ди(<i>n</i> -оксибензоатная) группа
ТОБК	– терефталойл-ди(<i>n</i> -оксибензойная) кислота
ДХАТОБ	– дихлорангидрид терефталойл-ди(<i>n</i> -оксибензойной) кислоты
ПЭФ	– полиэфир
ПФТОБ	– полиформальтерефталойл-ди(<i>n</i> -оксибензоат)
ГХ	– гидрохинон
Бисфенол S	– 4,4'-дигидроксидифенилсульфон
Бисфенол Д	– 4,4'-дигидроксидифенил
ТГА	– термогравиметрический анализ
ДСК	– метод дифференциальной сканирующей калориметрии
РСА	– рентгеноструктурный анализ
ДТА	– дифференциальный термический анализ

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большое практическое значение приобретают ароматические полиэферы вследствие уникального сочетания высоких величин тепло- и термостойкости, высокой прочности и химической стойкости, а также низкой величины воспламеняемости. [1-7].

Это один из немногих классов полимеров, на основе которых можно получить практически все ценные типы полимерных материалов: пластмассы, волокна, клеи, резины, покрытия, герметики.

Гидролитическая устойчивость позволяет применять эти полимеры в изделиях, контактирующих с холодной и горячей водой и водяным паром. Химическая стабильность дает возможность полимерам работать в агрессивных средах.

Особый интерес представляют термопластичные ароматические полиэферы.

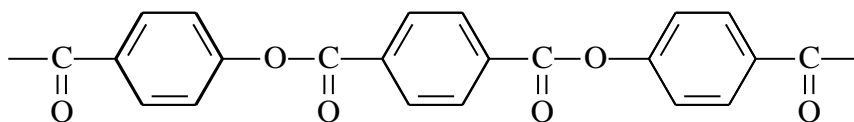
Основными областями применения полиэфиров являются: электротехника, электроника, радиоэлектронная промышленность, транспортное машиностроение, бытовая техника, медицинское оборудование, авиакосмическая промышленность, где они используются в качестве полимерной матрицы.

Для синтеза существующих жесткоцепных полиэфиров используется довольно ограниченное количество исходных компонентов. Получают подобные полимеры поликонденсацией ароматических дикарбоновых кислот (терефталевой, изофталевой или их смесей) и *n*-гидроксикарбоновых кислот (*n*-оксибензойной или ее производных) и бисфенолов (дифенилолпропана, фенолфталеина, резорцина, гидрохинона и других). Поликонденсацией этих компонентов получают статистические сополимеры.

Одним из основных способов получения блок-сополимеров является синтез химически активных бифункциональных олигомеров, способных вступать в реакции поликонденсации.

Анализ патентной ситуации показывает преобладание в последнее время тенденции улучшения свойств различных полиэфиров путем использования их в виде смесей и сплавов.

Из известных в настоящее время нескольких классов полимеров различной жесткости, значительный интерес представляют ароматические полиэферы с группами терефталойл-ди(*n*-оксибензоата) (ТОБ) в основной цепи, формулы:



В настоящее время, несмотря на то, что в области синтеза регулярно-чередующихся сополимеров достигнуты определенные успехи, многие важные вопросы, связанные с их образованием, требуют своей постановки и решения.

В связи с этим исследования в области синтеза регулярно-чередующихся сополимеров представляются интересными и актуальными.

Существует несколько способов синтеза сложных полиэфиров. Среди которых наибольшее практическое значение имеет низкотемпературная акцепторно-каталитическая поликонденсация в растворе с использованием высокореакционноспособных дихлорангидридов дикарбоновых кислот и хлорангидридов оксикарбоновых кислот.

Основным достоинством этого метода является проведение поликонденсации в мягких условиях (температура ниже 50°C) и за сравнительно короткое время (0,5-3 часа). При этом удастся избежать разложения, как исходных веществ, так и образующегося полимера, достичь сохранения конформационной упорядоченности структуры полиэфиров.

Кроме того, благодаря методу низкотемпературной поликонденсации становится возможным синтез новых полимерных структур, которые трудно, а зачастую и невозможно получить иными способами.

Физико-химические свойства полиэфиров тесно связаны со строением мономеров и зависят от расположения функциональных групп в исходных мономерах, а также от наличия и природы заместителей.

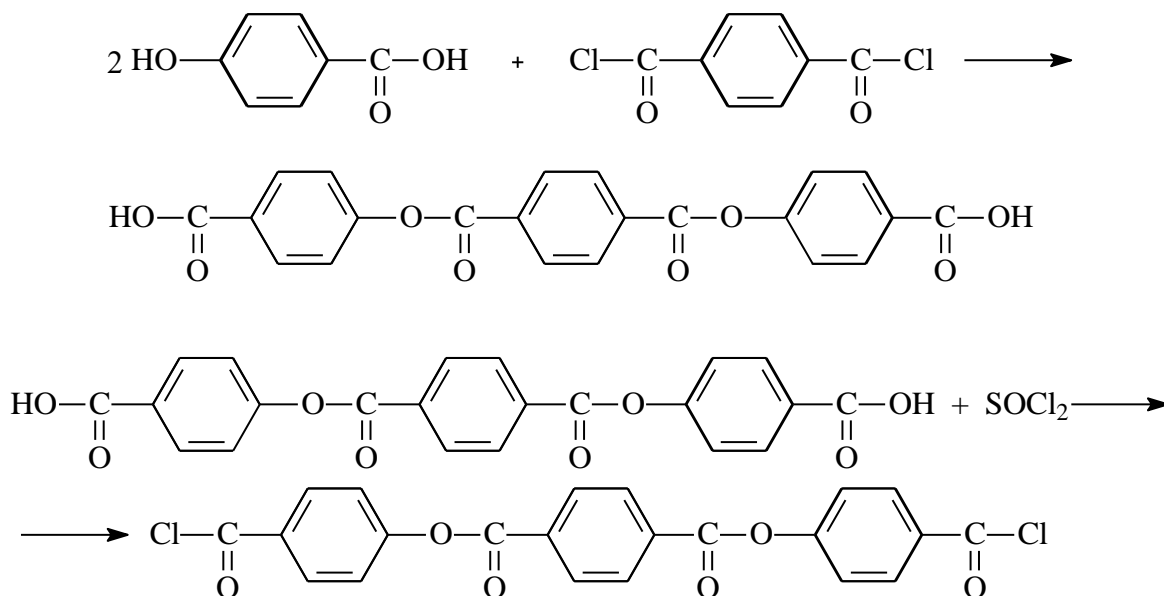
Наиболее высокие температуры плавления наблюдаются у полиэфиров, мономеры которых содержат функциональные группы в пара - положении и не содержат алифатических звеньев. Теплостойкость полиэфиров заметно повышается при увеличении числа ароматических ядер в исходных соединениях.

Большое количество работ посвящено синтезу и исследованию сополимеров регулярного строения, содержащих чередующиеся гибкие и жесткие арил-*n*-оксибензоатные фрагменты, причем структура и тех и других должна варьировать в достаточно широких пределах, однако в литературе нет данных о сополиэфирах на основе аромати-

ческих олигомеров и активированного дигалоидного соединения терефталойл-ди(*n*-оксибензоилхлорида).

Синтез полиэфиров такого типа, основывается на предварительном синтезе сложного мономера и позволяет оценить влияние этого элемента на свойства полимеров.

С учетом выше изложенного, нами синтезированы следующие исходные компоненты для получения полиэфиров: - сложный мономер, состоящий из трех фениленовых ядер, разделенных сложноэфирными связями по общей схеме:



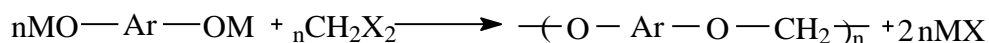
- олигомеры с концевыми функциональными группами в пара-положении и, на их основе, получены сополимеры и блок-сополимеры с различной химической структурой, обладающих комплексом ценных свойств – высокой термостойкостью, химстойкостью к концентрированным и разбавленным растворам кислот и разбавленным растворам щелочей, повышенной теплостойкостью, хорошими диэлектрическими свойствами. Ароматические полиэфирформали могут представлять интерес как пленочные и конструкционные материалы для изделий современной техники.

Цель настоящей монографии - синтез ароматических полиэфирформалей на основе терефталойл-ди(*n*-оксибензойной) кислоты и ароматических олигоформалей и исследование соотношений структура - свойства для этого типа полимерных материалов. Для решения поставленных задач использованы современные физико-химические методы анализа.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Ароматические полиэфирформали

Ароматические полиэфирформали (АПФ) являются продуктами поликонденсации бисфенолятов щелочных металлов и дигалоидметиленов:

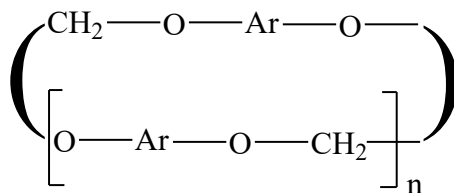


где М = Na и/или K; Ar – ароматический остаток; X = Cl и/или Br.

Синтез АПФ проводят в среде апротонного растворителя ДМСО или N-метилпирролидона (N-МП) и других [8, 9]. При этом предварительно готовят раствор бисфенолята, к которому добавляют эквивалентное количество дигалоидметилена.

С целью снижения затрат на синтез АПФ разработан способ получения их в двухфазной системе, состоящей из водно-щелочного раствора и инертного органического растворителя в присутствии катализатора межфазного переноса [10-13]. В качестве катализаторов межфазного переноса более эффективными в реакции образования АПФ являются четвертичные соли, такие как (тетрабутил-, тетрагептил- и т. д.), а не краун-эфиры. Интересной особенностью дигалоидметиленов в данном случае является то, что они одновременно могут служить и растворителем, и бифункциональным мономером [14]. Это связано с кинетическими особенностями данной реакции, изученными при проведении поликонденсации диана с хлористым метиленом, а также модельного соединения 4-метилфенола с хлористым метиленом [15].

При синтезе АПФ наряду с линейным высокомолекулярным продуктом образуются кристаллические олигомеры циклического строения:



со степенью полимеризации n до 20 и более. Общее содержание циклических и линейных олигомеров в конечном продукте может достигать 50 % и оказывает существенное влияние на его свойства, в первую очередь – механические [15]. Зависимость некоторых свойств

АПФ на основе диана и от содержания циклических фракций показано в табл. 1.

Таблица 1

Влияние содержания циклических олигомеров на некоторые свойства ароматического полиэфирформала на основе диана

№	Характеристика	Содержание циклических олигомеров, в %	
1	$[\eta]$ (HCCl_3 , 25 °C)	0,56	0,54
2	M_w/M_n (ГПХ)	2,1	9,9
3	Температура стеклования, °C	94	85
4	Предел текучести, МПа	49,9	47,8
5	Модуль упругости при изгибе, ГПа	2,6	4,74
6	Прочность при изгибе, МПа	84,4	84,4
7	Относительное удлинение при разрыве, %	80	85
8	Ударная прочность по Гарднеру, кГм	44,2	44,2
9	Ударная прочность по Изоду, с надрезом, кГм/см	0,05	0,026

Циклические олигомеры образуются как при использовании гидроксида натрия, так и в случае применения гидроксида калия [12]. Замена хлористого метилена бромхлорметаном или бромистым метиленом не приводит к уменьшению выхода циклических олигомеров. Бромистый метилен дает лучшие результаты по сравнению с хлористым метиленом в случае, когда бисфенол содержит электроноакцепторную мостиковую группу. На содержание циклических олигомеров был исследован АПФ 1,1-дихлор-2,2-ди-(4-оксифенил)-этилена, синтезированный в системе хлористый метилен/N-метилпирролидон в соотношении 60/40 в присутствии гидроксида натрия. Полученный АПФ содержал 10-15% циклических олигомеров [10]. Определены несколько способов, позволяющие понизить содержание циклических олигомеров в конечном продукте синтеза АПФ: во-первых, в случае межфазного способа синтеза АПФ, увеличением количества катализатора межфазного переноса до 1 моля на 1 моль бисфенола; во-вторых, проведением реакции в среде диполярного апротонного растворителя; в третьих, отмывкой продукта реакции синтеза АПФ смесью ацетона с метиловым спиртом в соотношении 1:1 по объему. Применение одного метилового спирта для этой цели оказалось неэффективным [15, 16].

АПФ оцениваются как полимеры, которые могут иметь большое значение для промышленности пластмасс. В частности, АПФ на основе диана по своим физико-механическим свойствам аналогичен поликарбонатам, полифениленоксидам [17]. Одним из недостатков АПФ диана является невысокое значение кислородного индекса (КИ), равное 20 [10]. Значительно более высоким КИ и более высокой температурой стеклования обладает АПФ 1,1-дихлор-2,2-ди-(4-оксифенил)-этилена. КИ для него равен 43, а температура стеклования 120 °С [8, 10, 18]. Свойства АПФ на основе диана или 1,1-дихлор-2,2-ди-(4-оксифенил)-этилена приведены в табл. 2, а для сравнения приведены свойства поликарбоната на основе диана. Очевидно, что свойства АПФ во многом определяются строением бисфенола [10, 15, 19-21].

Таблица 2

Свойства ароматических полиэфирформалей 2,2-ди-(4-оксифенил)-пропана (1) и 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)-этилена (2) [10, 21]

№	Характеристика	Ароматический полиформаль		Поликарбонат
		1	2	
1	Плотность, г/см ³	1,10	—	1,20
2	T _{10%} , °С	405	—	355
3	Температура стеклования, °С	94	120	149
4	Кислородный индекс, %	20	43	27
5	Предел текучести, МПа	47	71,4	63
6	Модуль упругости при изгибе, ГПа	2,5	2,6	2,2
7	Прочность при изгибе, МПа	80,4	107,2	96,5
8	Относительное удлинение при разрыве, %	80	85	110
9	Ударная прочность по Гарднеру, фут фунты	>320	>320	>320
10	Ударная прочность по Изоду с надрезом, фут фунт/на фунт надреза	1	1	16

В табл. 3 приведены температуры стеклования АПФ на основе различных бисфенолов, а также изучено влияние числа и строения заместителей в бисфеноле на температуру стеклования АПФ на их основе [19]. Найдено, что диметилзамещенные бисфенолы дают АПФ

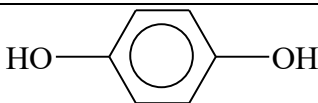
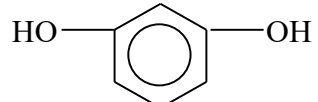
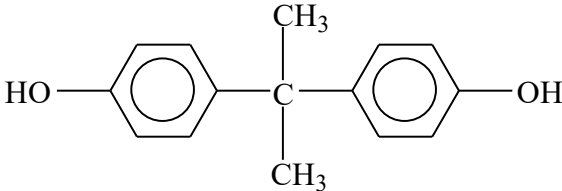
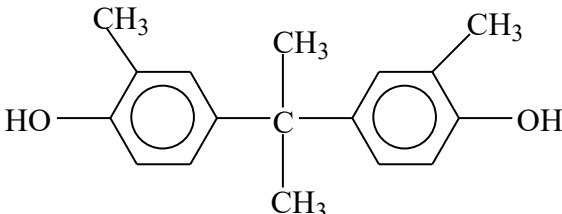
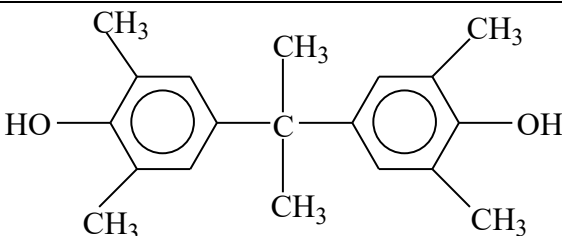
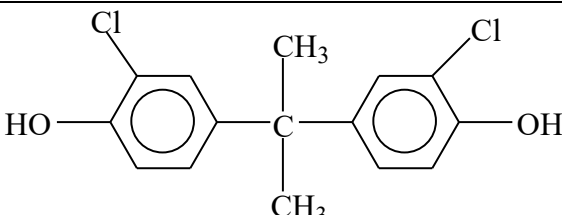
с более низкой температурой стеклования, чем незамещенные бисфенолы.

Следует отметить, что большинство из этих АПФ синтезированы единственный раз и подробно их свойства не исследовались (табл. 3).

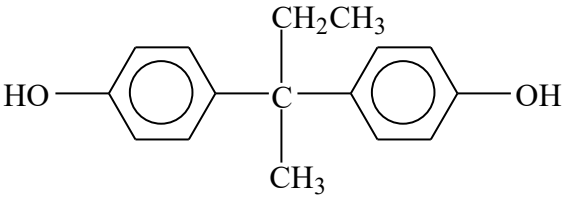
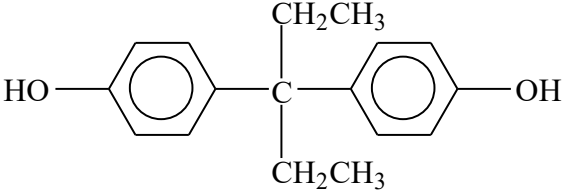
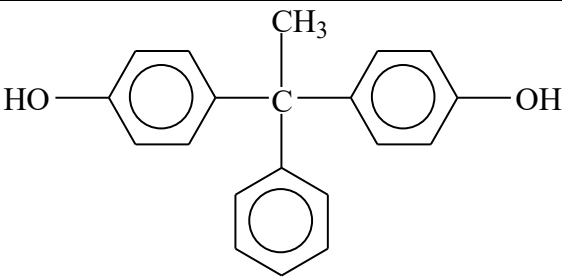
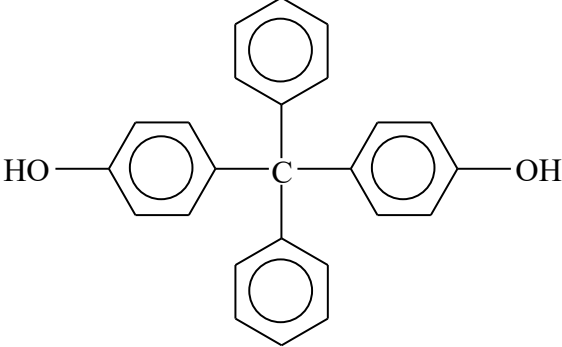
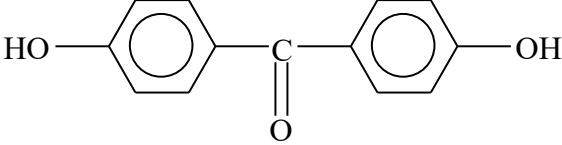
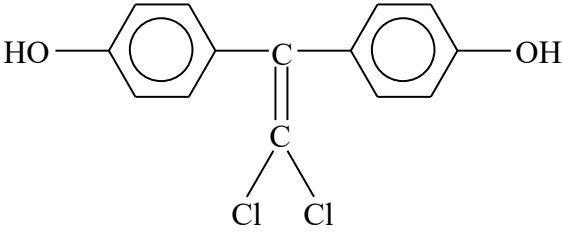
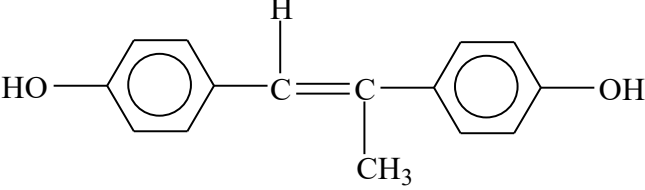
Синтез бисфенола, взаимодействием которого с бромистым метиленом синтезирован АПФ, растворимый в хлористом метиле, N-МП, ДМСО, описан в работе [22].

Таблица 3

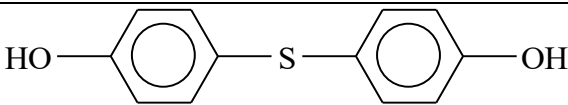
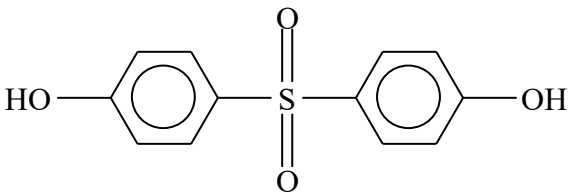
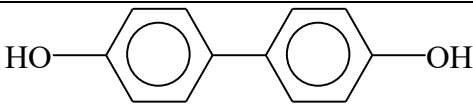
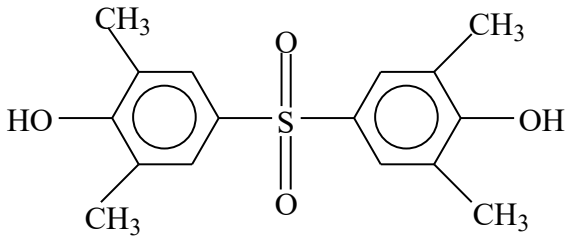
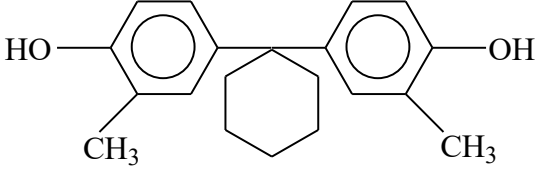
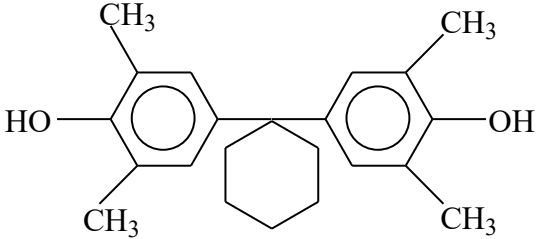
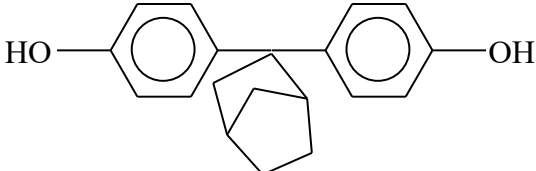
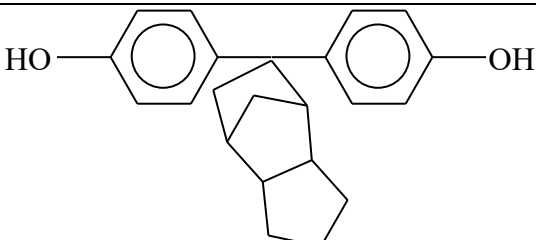
Свойства ароматических полиэфирформалей [10, 21, 25]

№	Бисфенол	$[\eta]$, дл/г	$T_{ст.}$, °C	$T_{разм.}$, °C
1	2	3	4	5
1			41	200
2			49	
3			94	
4			90	
5			121	
6		0,47	106	

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5
7		1,48	87	
8			95	
9			137	
10				
11		0,47	116	
12		0,48	120	
13				254 разл. [18]

Окончание таблицы 3

1	2	3	4	5
14		0,71	63	164
15		0,75	179	
16				324
17			169	
18			105	
19			136	
20			136	250
21			202	

Из бисфенолов, содержащих от 1 до 3 пара-фениленазогрупп и хлористого метилена, синтезированы АПФ с азогруппами в основной цепи, не обладающими жидкокристаллическими свойствами [23]. Сообщается о синтезе АПФ, нерастворимом даже в чистой серной кислоте, взаимодействием динатриевой соли 5,5'-метилена-ди-(8-оксихинолина) с хлористым метиленом в среде диоксана или диметилформамида. Указанный АПФ обладает полупроводниковыми свойствами, не плавится до 300 °С, а заметная потеря массы у него наблюдается при 250-300 °С [24].

Исследователями синтезированы высокомолекулярные однородные АПФ на основе 2,2-ди-(4-оксифенил) - 1,1,1,3,3,3-гексафторпропана, а также смешанные АПФ из его смеси с дианом при различных соотношениях. Найдено, что с увеличением содержания фтора растворимость АПФ повышается. Относительно влияния атомов фтора на термические свойства АПФ, в литературе существуют противоречивые сведения. В одном случае утверждается, что термостойкость и температура стеклования АПФ с увеличением содержания фтора понижается [25], в другой работе сообщается, что с ростом содержания остатков 2,2-ди-(4-оксифенил)-1,1,1,3,3,3-гексафторпропана в АПФ наблюдается монотонное увеличение температуры стеклования и термостабильности [26].

Помимо гомополимеров АПФ получены различные сополимеры на их основе [8, 10, 14, 27-35]. Впервые АПФ были получены в виде низкомолекулярных продуктов, фосгенированием которых далее получили блоксополиформалькарбонаты.

Синтезированные блоксополиформалькарбонаты давали прозрачные гибкие прочные пленки при прессовании и имели единственную температуру стеклования [8, 10]. Синтезированы ароматические сополиэфирсульфон-формали, для чего вначале осуществляют взаимодействие избытка бисфенолята с 4,4'-дихлордифенилсульфоном. Затем, по одному способу, не выделяя олигосульфон, в реакционную смесь вводят дигалоидметилена и продолжают процесс до образования высокомолекулярного продукта [27], а по другому способу предварительно полученный, очищенный и высушенный олигосульфон вводят в межфазную поликонденсацию с хлористым метиленом [14].

Состав и некоторые характеристики ароматических сополиэфирсульфонформалей приведены в табл. 4.

Синтезированы сополиэфирформали взаимодействием дифенолята диана со смесью бромистого метилена и α , α' -параксилилендихлорида [32]. Аналогичный сополиэфирформаль получен

на основе 4,4'-диоксидифенилсульфона. Этот сополиэфирформаль имеет температуру размягчения 227-230 °С, а пленка из него имеет разрывную прочность 84,4 МПа [33, 34].

Совместным растворением АПФ на основе диана и других полимеров в хлористом метиле с последующим совместным осаждением в метанол был получен ряд полимерных смесей [36]. Получены смеси АПФ диана со следующими полимерами (соотношение АПФ/полимер): поликарбонатом диана (80/20-5/95); поли-2,6-диметил-фениленоксидом (80/20-20/80); полистиролом (50/50); полисульфоном диана (80/20); полиэфиримидом (80/20). Во всех полученных системах наблюдали две температуры стеклования и отсутствие прозрачности в отпрессованных образцах, что свидетельствует о неоднородности смесей. В то же время из большинства этих смесей получены прочные гибкие диски при прессовании [10, 27]. АПФ хорошо совмещаются с полистиролом, тройным сополимером АБС и поливинилхлоридом, давая легко формуемые смеси [37].

Полиформали как материалы для оптических изделий описаны в работах [38-40]. Катионопроводные полиглицерин-формали (ПГФ) получены [41] полимеризацией глицеринформалья с раскрытием цикла под действием щелочных металлов в жидком аммиаке. Установлено, что электропроводность этого полимера зависит от содержания алкоксида. Полиглицеринформальалкоксиды при взаимодействии с CO_2 , CS_2 или SO_2 дают соответствующие полиэфирные соли. ПГФ термически стабилен вплоть до 100 °С и имеет электропроводность $6,5 \cdot 10^{-4}$ см/см. Синтезированы [42] линейные полиформали (ПФ) и статистические сополикарбонатформали (СПКФ) из промышленного поликарбоната (ПК) марки Лексан линейного строения в 20 %-ном растворе дибромметана в присутствии КОН и катализатора фазового переноса при 90-95 °С в течение 20-24 ч. Молекулярная масса ПФ зависит от молекулярной массы исходного поликарбоната. Полная конверсия ПК достигается только при содержании 8 эквивалентов КОН. В качестве катализатора использовали тетра-н-бутиламмонийбромид, бензилтриметиламмонийбромид, три(3,6-диоксигептил) амин, три-бензилтриметиламмоний бромид и 18-краун-6. Наилучшие результаты получены в присутствии двух последних катализаторов. Выход полиформалей 92,3-92,6 %. Они имеют $[\eta]$ 0,21-0,24 (25 °С, хлороформ, 0,5 %) M_w 18791-22468, M_n 6960-55180.

Таблица 4

**Состав и свойства ароматических полиэфирсульфонформалей
[27, 29, 34]**

№	Бисфенол, моли	4,4'- ДХДФС, моли	Обры- ватель цепи	T _{ст.} , °C	[η], дл/г	M _w	M _n	M _w /M _n
1	ДФП (0,0451)	0,0225	а	149	0,911	122000	21700	5,62
2	ДФП (0,0901)	0,0451	а	—	—	24900	7000	3,54
3	ДФП (0,0451)	0,03375	а	171,5	0,453	64300	10100	5,49
4	ДФП (0,0451)	0,0225	а	147,5	0,429	52400	11700	5,49
5	ДФ (0,0452)	0,0225	—	192	0,578	57800	16200	5,15
6	ДФ (0,099351)	0,095	—	232	1,903 ^б	—	—	—
7	ДФС (0,1)	0,08	—	148	0,839 ^б	—	—	—

Обозначения: ДФС-4,4'-диоксифенилсульфид;

а – $5 \cdot 10^{-4}$ -моля фенола, 1,2 мол. %; б – N-метилпирролидон, 30 °C.

Ароматические полиформали, полученные [43] на основе бисфенолов -4,5-бис(*n* -гидрокси-фенил)-2-(*n*-нитрофенил)-оксазола и 6-нитро-2,3-бис(4-гидроксифенил) фенилоксалина, имеют высокую термическую стабильность и обладают донорно-акцепторными свойствами. Полиформали могут быть синтезированы поликонденсацией с переносом фаз бисфенолов, обладающего нелинейными оптическими свойствами с дихлорметаном. Эти полимеры имеют высокую стойкость к действию растворителей. Сополимеризацией с бисфенолом А получены перерабатываемые материалы. Высокая температура стеклования полимеров улучшает их поляризационную стабильность.

Синтез полиформала проводили реакцией в смеси бисфенола А и метиленхлорида [44]. Характеристики структуры полученного полимера и реакций их сшивания получены с использованием ДСК, ТГА, ТМА и ЯМР' Н (200 МГц; растворы в CoCl₃) и ЯМР¹³С высокого разрешения в твердом теле (ВРТТ). Синтезированный полимер может

сшиваться при нагреве до 350°C в атмосфере N₂, и его температура стеклования возрастает после сшивки. Полученные сетки нерастворимы во всех испытанных растворителях.

На основе полиформалей изготавливают [45] композиты с улучшенными физико-механическими свойствами, перерабатываемые экструзией в панели и бамперы автомобилей.

Полимеры, на основе полиформалей с молекулярным весом 2000-4000 используются [46] для получения топлива и взрывчатых веществ.

Исследовано [47] термическое расщепление ароматических полиформалей, полученных из бифенола А и АF соответственно и дихлорметана. Исследования проведены методами ТГ-ДТА, ИКС и ГХ/МС. Установлено, что расщепление полиформала на основе бифенола А является одностадийным процессом, дающим α -метилстирол, фенол, 4-гидрокси- α -метилстирол, изопропилфенол и 4-изопропениланизол. Полиформаль на основе бифенола АF расщепляется в две стадии с образованием пентафторизопропенилбензола и пентафторизопропениланизола.

Возможен синтез [48] ароматических полиформалей из бисфенолов и метиленбромида под действием ультразвука.

В основную цепь полиарилформала включены [49] новые электроактивные мономеры, содержащие 2,5-дифенил-1,3-оксазольные, 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазольные и 3,4,5-трифенил-1,2,4-триазольные гетероциклы. Полученные полимеры аморфны, обладают высокой термостабильностью на воздухе (разложение выше 400°C). При поливе на ряд подложек (например, кремний, кварц) образуются тонкие прозрачные пленки.

Синтезированы [50] блок-сополиформали на основе олигоформалей 2,2-ди-(4-оксифенил)-пропана различной степени конденсации. В качестве удлинителя цепи использованы дихлорангидриды фталевых кислот и их смесь в соотношении 1:1, блок-сополиформали получены низкотемпературной акцепторно-каталитической поликонденсацией в среде инертного растворителя, имеют высокие значения приведенной вязкости, растворимы в хлорированных углеводородах, амидных растворителях и образуют прочные пленки из раствора. Блок-сополимеры, содержащие остатки терефталевой кислоты, обладают более высокой термостойкостью по сравнению с блок-сополимерами с другими удлинителями цепи. Пленочные образцы блок-сополиформалей обладают высокой устойчивостью к воздействию минеральных кислот и щелочей.

Ароматические сополиформали, содержащие фрагменты гексахлорбензола, получены в среде ДМСО в атмосфере азота, при взаимодействии бисфенолята Na, хлористого метилена и гексахлорбензола при различном соотношении двух последних реагентов [51, 52]. Целенаправленное прогнозирование таких свойств сополиэфирсульфонформалей, как вязкость расплава и температура стеклования уже на стадии синтеза, позволяет получить полимеры с желаемыми свойствами [53].

Изучено [54] влияние структурных и молекулярных характеристик на молекулярную подвижность в ароматическом блок-сополимере на основе олигоформалья диана и олигосульфона фенолфталеина. Влияние энергии межмолекулярного взаимодействия на процесс формирования структуры аморфных полимеров на примере ароматических сополиэфир-сульфонформалей и диблоксополимеров 2,2-ди-(4-оксифенил)-пропана, фенолфталеина и дихлорангидрида изофталеовой кислоты изучено в работе [55] .

Синтезированы [56] высокомолекулярные сополиформали на основе бисфенола А, содержащие длинноцепные алифатические связи и различные количества порфириновых звеньев. Изучены также их термические свойства, получены зависимости температур стеклования от содержания алифатических цепей в макромолекулах.

Также, синтезированы [57] сополиформали, которые содержат в основной цепи различные количества фуллереновых звеньев. Полученные сополиформали растворимы и термостабильны.

Сообщается, что реакцией нуклеофильного ароматического замещения и низкотемпературной акцепторно-каталитической поликонденсацией синтезированы [58] сополиэфирсульфонформали, блок-сополиформальарилаты и блок-сополиформалькарбонаты. Исследованы особенности и определены оптимальные условия синтеза полимеров. В работах [59, 60] получены ароматические олигоформали, а на их основе блок-сополиформалькарбонаты с использованием диана. Синтез блок-сополимера осуществляли акцепторно-каталитической поликонденсацией в присутствии триэтиламина. Строение синтезированных блок-сополиформалькарбонатов подтверждено ИК спектроскопией и турбидиметрическим титрованием. Показано, что наиболее термостабильным являются блок-сополиформалькарбонаты, содержащие 5% и 70 % олигоформалья.

Также синтезированы блок-сополиформали [61] с использованием ароматических олигоформалей на основе диана и олигосульфона на основе фенолфталеина с $n=10$. Показано, что по мере увеличения

содержания в блок-сополимерах остатков олигоформала, температура стеклования понижается и находится в интервале 110-220 °С.

Проведены [62] исследования в области синтеза новых ароматических олигоформалей и блок-сополиэфирформалей различного строения с улучшенными эксплуатационными характеристиками (текучесть расплава, химстойкость, теплостойкость, термостойкость, растворимость). Показана возможность использования синтезированных блок-сополиэфирформалей в качестве конструкционных и электроизоляционных материалов с хорошими физико-механическими свойствами.

Рассмотрено [63] влияние факторов, на композиционную неоднородность полученных сополиконденсацией трех сополимеров: ароматических сополиэфирсульфонформалей, диблок-сополимеров олигоформала 2,2-ди-(4'-оксифенил)пропана с олигосульфоном на основе фенолфталеина и диблок-сополимеров олигоформала 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана с фенолфталеина и дихлорангидрида изофталевой кислоты рассмотрено. Получены количественные показатели процесса сополиконденсации применением фрактального анализа.

Синтезированы [64] однородные ароматические блок-сополиформали 2,2-ди-(4-оксифенил)-пропана. Определено влияние длины блока олигоформалей и строения удлинителя цепи, на тепло- и термостойкость блок-сополиформалей. Варьированием длины олигоформала и строения удлинителя цепи получен широкий спектр блок-сополимеров с различными свойствами. Отличительной особенностью синтезированных блок-сополимеров является хорошая смешиваемость с различными материалами органической и неорганической природы. Это позволяет рассматривать однородные блок-сополиформали как перспективные полимеры в качестве полимерной матрицы для композиционных материалов.

Получены [65] ароматические полиформали реакцией полимеризации (склонных к конденсации цепей) при интенсивном перемешивании бисфенола с метиленбромидом в присутствии КОН в растворителе N-метилпирролидоне при 100 °С. Эта реакция завершается за несколько минут. Методика может быть использована для синтеза соответствующих политиоформалей из дитиолов.

Синтез ароматических блок-сополиформалькарбонатов осуществлен акцепторно-каталитической поликонденсацией. Введение олигоформала в макромолекулы поликарбоната позволяет повысить устойчивость получаемых блок – сополимеров к воздействию 40 %-

ного гидроксида калия, а наибольший эффект достигается при введении 30 и более масс. % олигоформаль [66].

Работы [67, 68] посвящены синтезу сополимеров формалей. Сополимер диалкил-полиформаль получают из алкоголя и/или диалкилформаль и формальдегида в присутствии сульфокислот при температуре 50-200 °С и давлении 0,1-1,0 МПа [68].

В работе [69] представлены результаты синтеза поликонденсационных блок-сополимеров, которые состоят из блоков поликарбонат бисфенола А- полиформаль бисфенола А. Варьированием степени поликонденсации, состава и способов синтеза возможно изменение свойств БСП в широких пределах и в желаемом направлении. Отличительной особенностью синтезированных БСП является повышенная устойчивость к длительному воздействию водных растворов щелочей, которая возрастает с увеличением содержания блоков полиформаль.

Синтезированы ароматические полиформали, содержащие фталазиновые звенья, методом поликонденсации без межфазного катализатора при высокоскоростном перемешивании [70].

Работы [71, 72] посвящены синтезу фторсодержащих полиформалей. Методом соэкструзии получены [73-76] полиформали с восстанавливаемым водопоглощением. Возможно получение материала, состоящего из поликарбоната на основе бисфенола А в качестве основного слоя и полиформаль на основе триметилциклогексана, являющимся защитным покрытием на различных медных материалах и приборах.

Полиформальоксимат в количестве 0,05-1 % используют в качестве модифицирующей добавки с целью повышения термостабильности полибутилентерефталата в процессе переработки и улучшения эксплуатационных свойств. Полученные модифицированные композиции по своим физико-химическим свойствам значительно превосходят аналогичные свойства (термостабильность, тангенс угла диэлектрических потерь) немодифицированных композиций на основе полибутилентерефталата [77].

Работы [78, 79] посвящены синтезу полиформалей с концевыми гидроксильными группами, на основе их и фориоцианатов возможно получение герметизирующих материалов, которые по физико-механическим показателям не уступают тиоколовым герметикам. Также на основе полиформалей и полиизоцианата СКУ ППЛ-4503 возможно получение вулканизаторов..

Ароматические полиформали – продукты поликонденсации бисфенолятов щелочных металлов и дигалогенидов применяются в по-

крытиях солнечных панелей и изделий для автомобильной, электротехнической, электронной промышленности, а также для изготовления оптических изделий: ауди- и видеодиски, линзы, световодные волокна, призмы, обладающие низким двойным лучепреломлением, повышенной оптической однородностью и механической прочностью при высокой тепло- и влагостойкости, также в качестве стабилизаторов поливинилхлорида и других хлорсодержащих полимеров, при этом образуются материалы, обладающие стойкостью к повышенной температуре [80,87-92].

Методом неравновесной поликонденсации дигалогенидметилена с дигидроксилсодержащими соединениями получают полиформали и полиэфирформали, используемые для получения пленкообразующих полимеров и обладающие улучшенной растворимостью [81, 82].

АПФ и сополимеры на их основе могут быть использованы при изготовлении химстойких изоляционных покрытий для проволоки. Они образуют прочные эластичные пленки при компрессионном формовании, легко перерабатываются литьем под давлением, каландрованием и экструзией в листы, пленки, волокна, слоистые материалы и другие изделия [83,84].

В случае галогенсодержащих АПФ, например на основе 1,1-дихлор-2,2-ди-(4-оксифенил)-этилена, покрытия для проволоки дополнительно приобретают повышенную устойчивость к воздействию пламени [85].

Ароматические сополиэфирсульфонформали обладают высоким сопротивлением разрушению ультрафиолетовым излучением, а также высокой термо- и химической стойкостью и могут быть успешно применены в покрытиях солнечных панелей, изготовлении автомобильных деталей и контейнеров [86].

Анализ зарубежных и отечественных источников, и патентных исследований показывает, что отсутствуют работы, посвященные синтезу полиэфирформалей на основе ароматических олигоэфиров - дифенилолпропановых и фенолфталеиновых олигоформалей и дихлорангидрида терефталойл-ди(*n*-оксибензойной) кислоты. С учетом этого нами синтезированы [93-96] новые полиэфирформали, содержащие группы терефталойл-ди(*n*-оксибензоата) в основной макромолекулярной цепи.

Комплекс физико-химических свойств, полученных полиэфирформалей, позволяет предположить, что они найдут применение в различных отраслях современной промышленности.

ГЛАВА 2. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АРОМАТИЧЕСКИХ ОЛИГОЭФИРОВ

В настоящей работе с целью получения сополиэфирформалей с высокой молекулярной массой, тепло- и термостойкостью, высокими физико-механическими и теплофизическими характеристиками, синтезированы олигоформали (ОФ) различного строения и степени конденсации

Синтез олигоформалей проводили высокотемпературной поликонденсацией в среде апротонного диполярного растворителя – диметилсульфоксида (ДМСО) в атмосфере инертного газа (азота).

Реакцию проводили между динатриевой солью дифенилолпропана (диана) (Д) и хлористым метиленом. в случае ОФ–nД и между динатриевой солью фенолфталеина (Ф) и хлористым метиленом в случае ОФ–nФ.

Синтез олигоформалей (ОФ) проводили при мольном соотношении Д:МХ – 2:1 (ОФ-1Д); 4:3 (ОФ-3Д); 6:5 (ОФ-5Д); 8:7 (ОФ-7Д); 11:10 (ОФ-10Д); 21:20 (ОФ-20Д) и при мольном соотношении Ф:МХ – 2:1 (ОФ-1Ф); 4:3 (ОФ-3Ф); 6:5 (ОФ-5Ф); 11:10 (ОФ-10Ф); 21:20 (ОФ-20Ф).

Некоторые свойства ароматических олигоэфиров – олигоформалей приведены в табл.5.

Таблица 5

Свойства ароматических олигоформалей

Олигоформали*	Степень конденсации	$\eta_{\text{пр}}$, дл/г	Выход, %	Температура размягчения, °С	Расчетная мол. масса	Содержание концевых групп ОН, % **	
						Вычислено	Найдено
ОФ–1Д	1	0,07	98	44-46	470	7,2	7,8
ОФ–5Д	5	0,08	98	48-52	1430	2,3	2,6
ОФ–10Д	10	0,18	97	54-57	2631	1,2	1,6
ОФ–20Д	20	0,23	97	140-145	5034	0,7	0,9
ОФ–1Ф	1	0,07	98	48-51	650	5,2	5,6

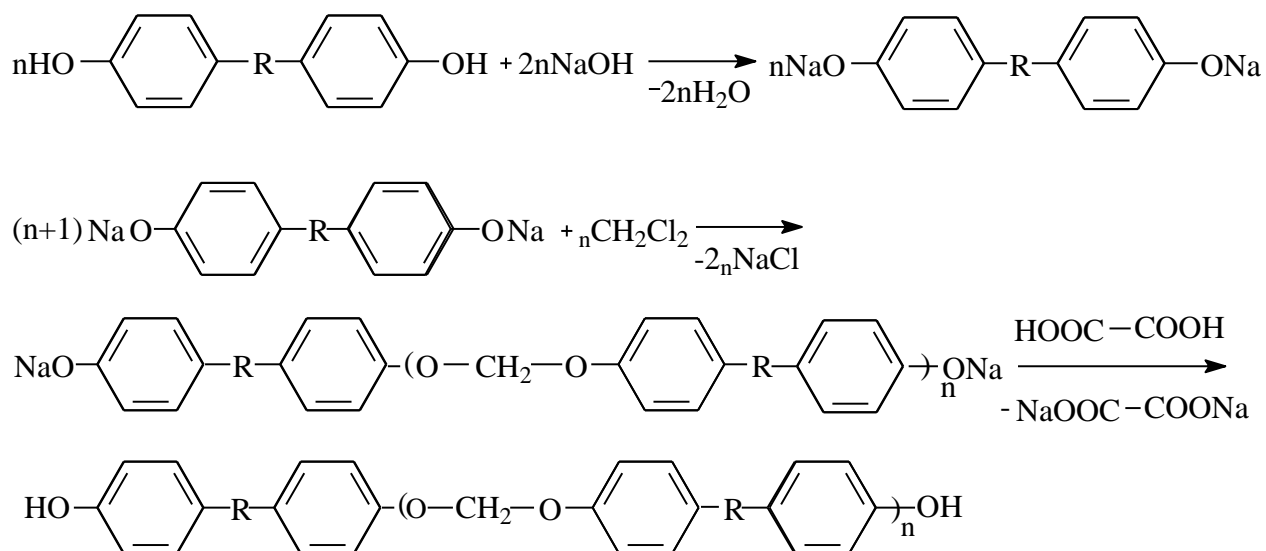
ОФ–5Ф	5	0,0 8	98	68-72	1970	1,7	1,9
ОФ–10Ф	10	0,1 9	97	103-106	3622	0,9	1,3
ОФ–20Ф	20	0,2 5	97	155-160	6925	0,5	0,9

* Цифры в обозначении олигоформалей – среднее значение степени поликонденсации n , Д – производные диана, Ф – фенолфталеина

** найдено титрованием по Верлею

Динатриевую соль получали на первой стадии при взаимодействии раствора NaOH и бисфенола при мольном соотношении 2:1. Затем методом высокотемпературной поликонденсации проводили реакцию между дифенолятом и соответствующим диариленгалогенидом. Схема установки для получения олигомеров и полимеров представлена на рис. 16.

Ароматические олигоформали получали по следующей общей схеме:



Строение полученных олигоформалей также подтверждаются результатами элементного анализа (табл. 6) и ИК-спектроскопией (рис. 1).

ИК-спектры олигоформалей содержат полосы поглощения в области 1350, 1400 и 2970 см^{-1} соответствующие изопрониленовым группам в остатке диана (в случае диановых олигомеров), в области 3050, 1500, 1580 и ниже 1240 см^{-1} , соответствующие алифатическим группам, в области 900-600 см^{-1} , соответствующие группам простой эфирной связи. В области 1750-1780 см^{-1} находятся полосы поглоще-

ния соответствующие лактонной группе (в случае фенолфталеиновых олигомеров) и интенсивная полоса поглощения в области 3300-3600 см^{-1} , соответствующая гидроксильным группам.

Таблица 6

Элементный анализ олигоформалей

Олиго- формали*	Вычислено, %		Найдено, %	
	С	Н	С	Н
ОФ-1Д	79,46	6,88	79,29	6,83
ОФ-5Д	79,80	6,76	79,75	6,80
ОФ-10Д	79,88	6,74	79,93	6,81
ОФ-20Д	79,93	6,73	79,77	6,89
ОФ-1Ф	75,92	4,35	75,80	4,40
ОФ-5Ф	76,21	4,29	76,15	4,37
ОФ-10Ф	76,28	4,29	76,23	4,31
ОФ-20Ф	76,31	4,28	76,27	4,29

* Цифры в обозначении олигоформалей – среднее значение степени поликонденсации n, Д – производные диана, Ф – фенолфталеина

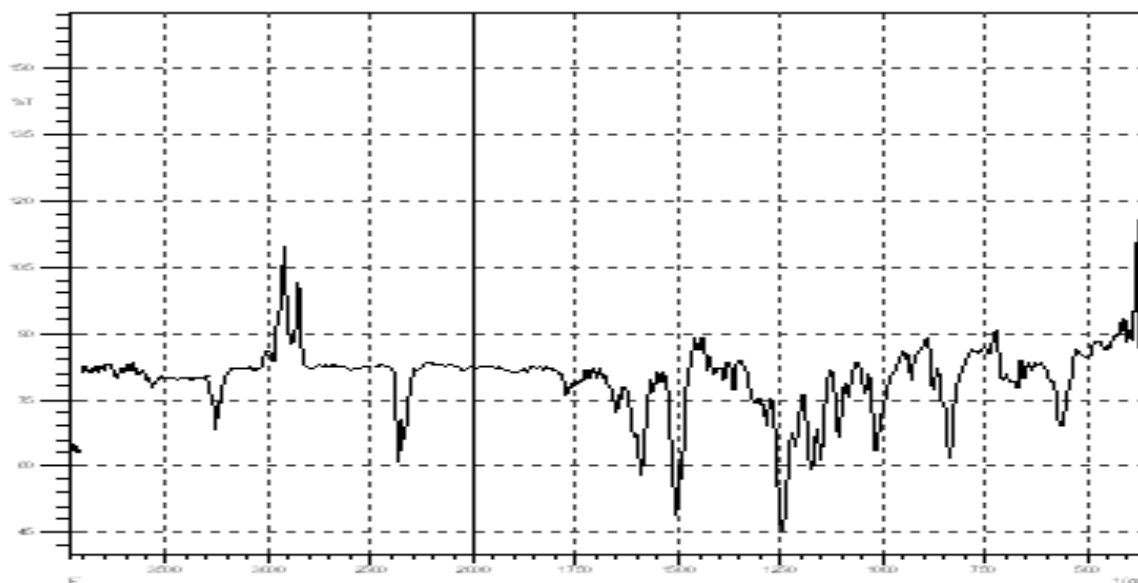


Рис. 1. ИК спектр олигоформала ОФ-1Д.

ГЛАВА 3. СИНТЕЗ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРФОРМАЛЕЙ

Одной из наиболее распространенных разновидностей неравновесной поликонденсации является акцепторно-каталитическая поликонденсация [7]. Она характеризуется высокими значениями констант скоростей роста полимерной цепи, отсутствием обменных деструктивных процессов и протекает за небольшой промежуток времени при достаточно мягких условиях.

Из-за этих преимуществ данный способ поликонденсации нашел широкое применение для получения полимеров различного строения. С целью расширения ассортимента полимерных материалов в настоящем разделе получены сополиэфирформали на основе нового сомономеров — терефталойл-ди(*n*-оксибензоилхлорида) и олигоформалей различного строения и степени поликонденсации.

Общую схему реакции получения полиэфирформальтерепталойл-ди-(*n*-оксибензоатов) на основе олигоформалей можно представить следующим образом:

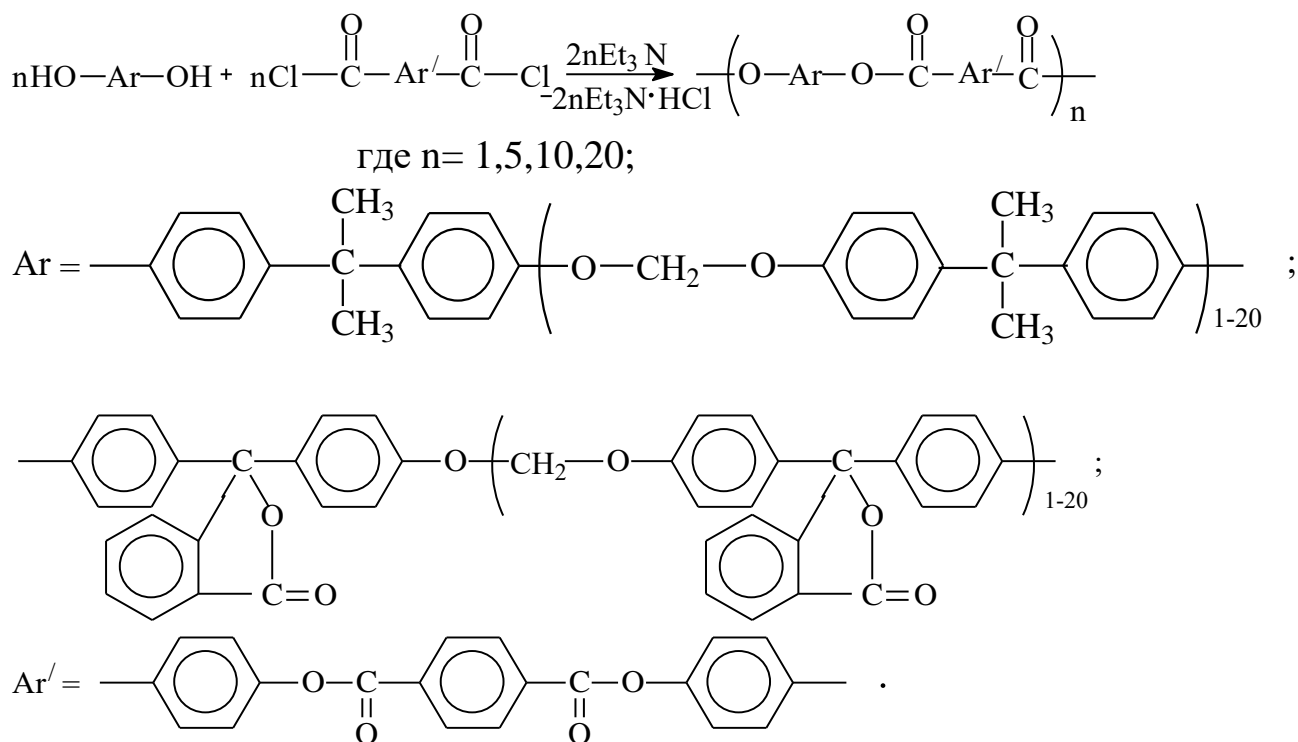
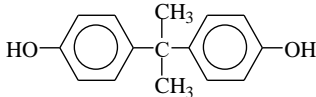
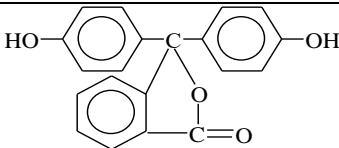
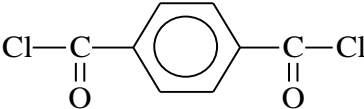
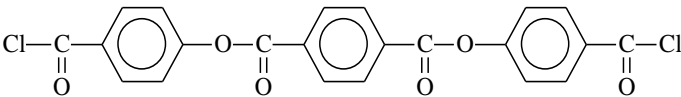
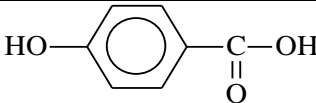
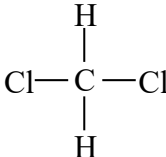
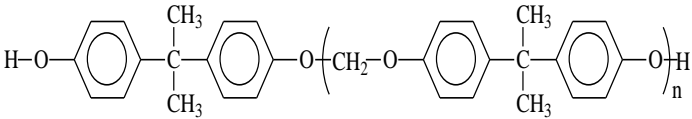
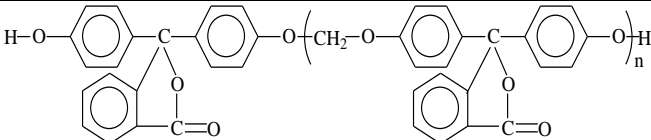


Таблица 7

**Исходные соединения, используемые для синтеза олигоформалей
и полиэфирформалей**

Название	Структурная формула	Сокращенное обозначение
4,4'-диоксидифенил-2,2-пропан, дифенилолпропан, бисфенол А, диан		Д
3,3-ди-(4-оксифенил)фталид, фенолфталеин		Ф/Ф
дихлорангидрид терефталевой кислоты		ДХАТК
дихлорангидрид терефталойл-ди(n-оксибензойной) кислоты		ДХАТО Б
n-оксибензойная кислота		n -ОБК
метиленхлорид, хлористый метилен		МХ
олигоформаль на основе 4,4'-диоксидифенил-2,2-пропана и метиленхлорида		ОФ-Д
олигоформаль на основе 3,3-ди-(4-оксифенил) фталид и метиленхлорида		ОФ-Ф

Реакцию проводили при комнатной температуре в течение 1,5 часов в среде 1,2-дихлорэтана методом акцепторно-каталитической поликонденсации.

Получение полиэфирформалей подтверждается данными ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного и элементного анализа (табл. 8).

ИК-спектры синтезированных полиэфирформалей содержат полосы поглощения в области 3050, 1500 и интенсивную полосу ниже 900 см^{-1} , соответствующие колебаниям ароматических ядер. Широкая полоса с максимумом в области 2960 см^{-1} является следствием наложения полос поглощения, связанных с колебаниями групп CH_2 (2940-2915 см^{-1}) и групп CH_3 (2975-2950 см^{-1}). В области 1720-1710 см^{-1} находится полоса поглощения, соответствующая колебаниям карбонильной группы сложноэфирной связи, колебаниям изопропилиденовой группы (1490-1300 см^{-1}) в случае применения олигомеров на основе диана, а в области 1750-1780 см^{-1} – полоса поглощения, соответствующая колебаниям карбонильной группы лактонного цикла в остатке фенолфталеина в случае применения олигомеров на основе фенолфталеина. Отсутствие полос поглощения в области 3600-3200 см^{-1} соответствующих колебаниям гидроксильных групп, подтверждает образование полиэфирформальтерeftалоил-ди-(*n*-оксибензоатов) ожидаемой структуры. (рис. 2, 3).

Таблица 8

Элементный анализ полиэфирформалей

№ п/п	Полимеры на основе *	Вычислено, %			Найдено, %		
		С	Н	О	С	Н	О
1	ОФ-1Д	75,88	5,04	19,07	76,06	5,42	19,78
2	ОФ-5Д	78,58	6,03	15,38	78,96	6,71	15,98
3	ОФ-10Д	79,14	6,24	14,60	79,96	6,82	15,22
4	ОФ-20Д	79,46	6,30	14,18	79,88	6,82	14,86
5	ОФ-1Ф	74,25	3,75	21,98	74,83	3,93	22,16
6	ОФ-5Ф	75,62	3,96	20,41	75,98	4,14	20,80
7	ОФ-10Ф	75,87	4,00	20,12	76,15	4,22	20,60
8	ОФ-20Ф	76,00	4,03	19,96	76,82	4,74	20,14

*Цифры в обозначении олигомеров - среднее значение степени поликонденсации *n*; Д-производные диана, Ф-фенолфталеина.

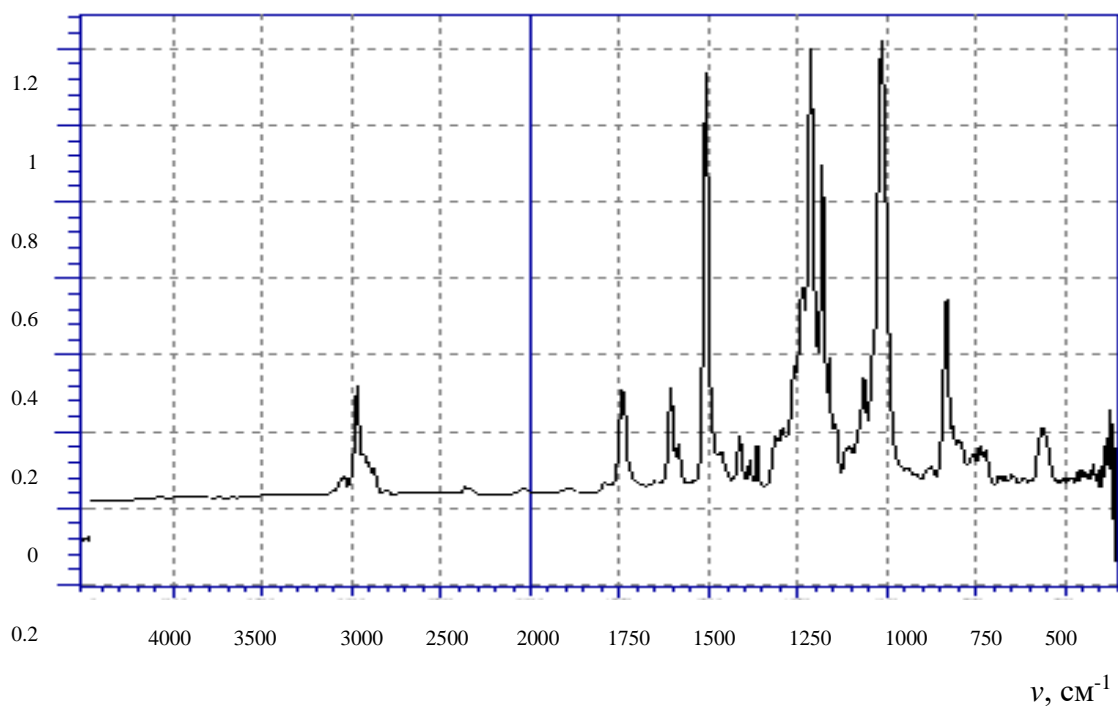


Рис. 2. ИК-спектр полиэфирформала на основе дианового олигоформала ($n=10$) и дихлорангидрида терефталойл-ди(n -оксибензойной) кислоты.

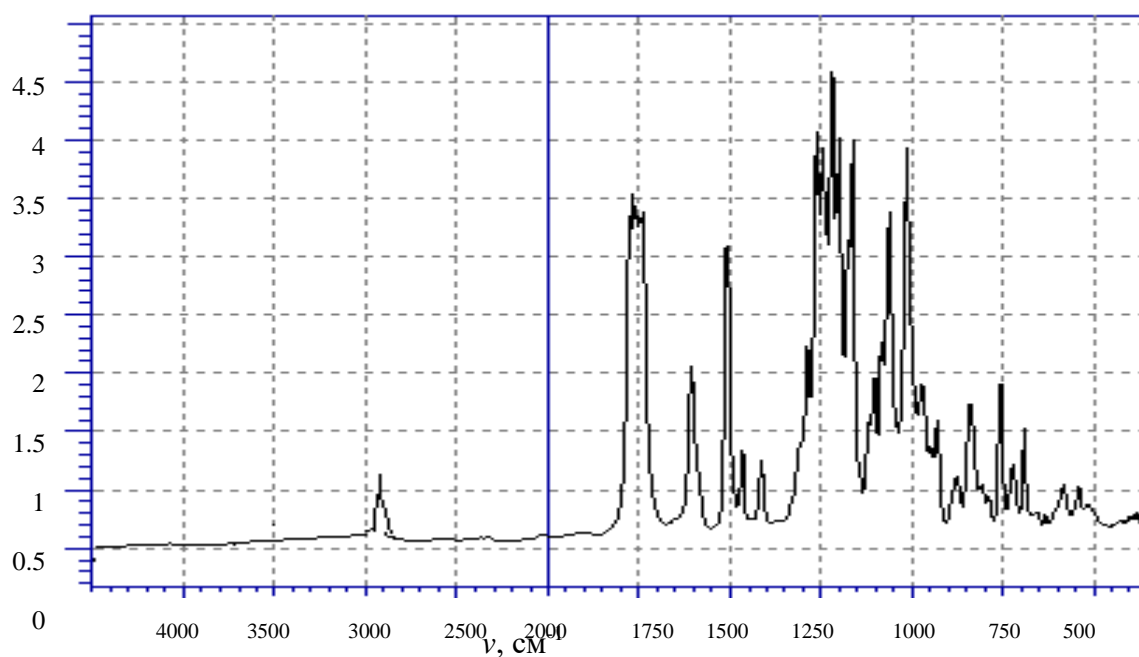


Рис. 3. ИК-спектр полиэфирформала на основе фенолфталеинового олигоформала ($n=1$) и дихлорангидрида терефталойл-ди(n -оксибензойной) кислоты.

Результаты рентгеноструктурного анализа полиэфирформали на основе ОФ-5Д представлены на рис.4.

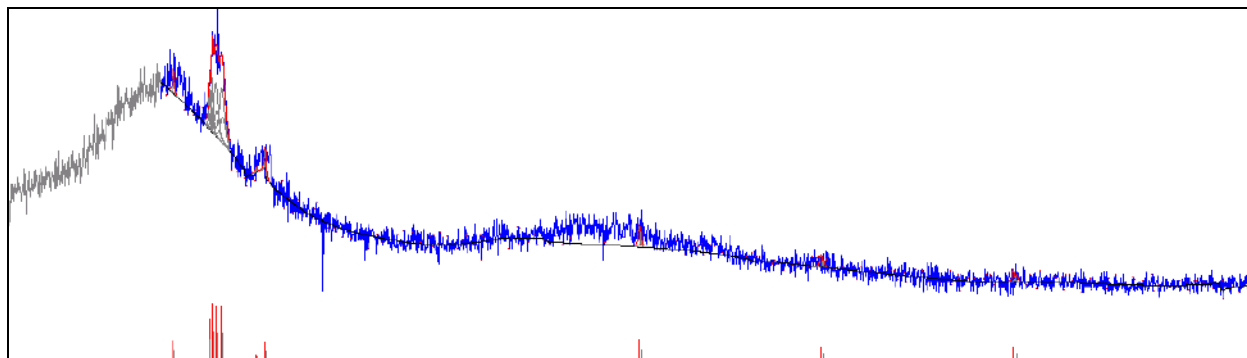


Рис.4. Дифрактограмма полиэфирформали на основе дианового олигоформали ($n=5$) и дихлорангидрида терефталойл-ди(n -оксибензойной) кислоты.

Зависимость значений приведенной вязкости и выхода полиэфирформалей от состава исходных диоксисоединений (табл.7) и дихлорангидрида терефталойл-ди(n -оксибензойной) кислоты представлена в таблице 9.

Таблица 9

Зависимость приведенной вязкости и выхода полиэфирформалей от состава и строения исходных олигоэфиров*

№ п/п	Полиэфирформали на основе**	Приведенная вязкость η , дл/г***	Выход %
1	ОФ-1Д	0,66	98,0
2	ОФ-5Д	0,64	98,0
3	ОФ-10Д	0,62	97,0
4	ОФ-20Д	0,60	97,0
5	ОФ-1Ф	0,45	98,0
6	ОФ-5Ф	0,47	98,0
7	ОФ-10Ф	0,48	97,0
8	ОФ-20Ф	0,50	97,0

*В качестве кислотного компонента использовался дихлорангидрид теререфталойл-ди(n -оксибензойной) кислоты (ДХАТОБ).

**Цифры в обозначении олигомеров - среднее значение степени поликонденсации n ; Д-производные диана, Ф-фенолфталеина.

***Приведенные вязкости 0,5 %-ных растворов в 1,2-дихлорэтано при 20 °С.

Из полученных данных видно, что приведенная вязкость полиэфирформалей на основе дифенилопропана уменьшается с увеличением длины ОФ, а приведенная вязкость фенолфталеиновых полиэфирформалей с увеличением длины ОФ увеличивается (рис.5)

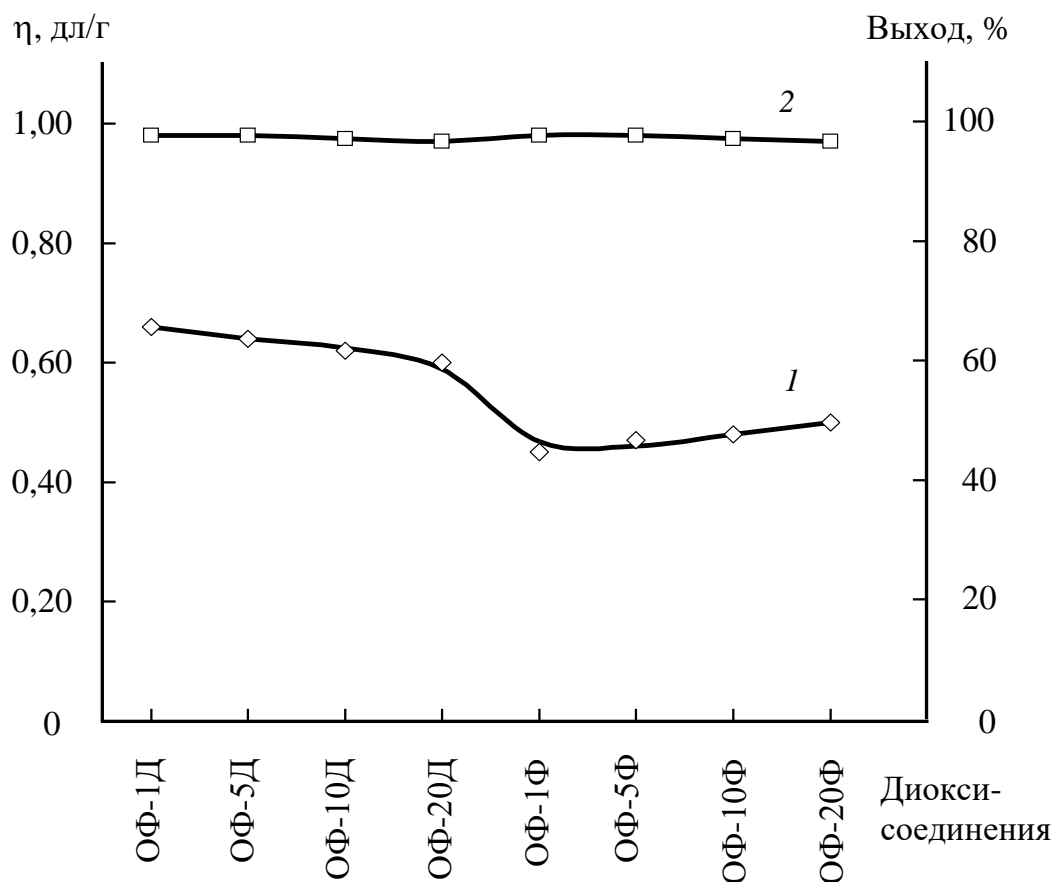


Рис. 5. Зависимость приведенной вязкости η (1) и выхода (2) полиэфирформалей от состава и строения исходных олигомеров.

ГЛАВА 4. СВОЙСТВА АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИР- ФОРМАЛЕЙ

4.1. Растворимость и химическая стойкость

Растворимость имеет важное значение для синтезированных полимеров в процессе их переработки. В связи с этим представлял и интерес исследования растворимости полиэфиров и блок-сополиэфиров в различных растворителях.

В толуоле происходит набухание полиэфиров т.е. одностороннее смешение, сопровождающееся увеличением объема полимера.

При наблюдении нами было выявлено, что полиэфирформали хорошо растворимы в хлорированных углеводородах и амидных растворителях. При этом они образуют вязкие растворы и из них методом полива возможно получение прозрачных прочных и гибких пленок [рис.17].

Сравнивая по растворяющей способности полиэфирформали на основе диана и фенолфталеина, можно сделать вывод, что лучшей растворимостью обладают полиэфирформали на основе фенолфталеиновых олигомеров (табл. 10). Растворимость полиэфирформалей с ростом степени поликонденсации исходных олигомеров увеличивается.

Таблица 10

**Растворимость полиэфирформальтерeftалоил-ди(п-
оксibenзоатов) в различных растворителях***

Полимеры	Степень поликонденсации	Диоксизтан	ДМАА	Ацетон	Изопропанол	Толуол	Четыреххлористый углерод	ДМФА	Хлороформ	ДХЭ	Тетрахлорэтан
Полиэфирформали на основе диановых олигоформалей	1	н	н	н	н	наб.	р	н	р	р	р
	5	н	н	н	н	наб.	р	н	р	р	р
	10	н	н	н	н	наб.	р	н	р	р	р
	20	н	н	н	н	наб.	р	н	р	р	р
Полиэфирформали на основе фенолфталеиновых олигоформалей	1	н	р	н	н	наб.	н	р	р	р	р
	5	н	р	н	н	наб.	н	р	р	р	р
	10	н	р	н	н	наб.	н	р	р	р	р
	20	н	р	н	н	наб.	н	р	р	р	р

* (Обозначения в табл.10 - н – не растворяется, наб.- набухает, р - растворяется)

Контактируя с жидкими и газообразными средами, полимерные материалы при эксплуатации подвергаются изменению свойств. Поэтому для успешной эксплуатации в агрессивных средах полимерный материал должен быть химически стойким.

Большинство термостойких полимеров отличается высокой химической стойкостью в кислотах и щелочах. В связи с этим представляет интерес изучения химической стойкости синтезированных новых полиэфирформалей.

Испытания пленочных образцов полиэфирформалей проведены в 10 %-ном, 30 %-ном растворах серной кислоты, концентрированной HCl (36,5 %), 10 %-ном и 50 %-ном растворах NaOH. Результаты исследования приведены в таблицах 11,12 и на рис. -6,7.

Таблица 11

Зависимость изменения веса полиэфирформальтерeftалоил-ди(п-оксибензоатов) от времени экспозиции в агрессивных средах

№	Исходный олигомер	Время экспозиции, ч.	Изменение веса, %				
			H ₂ SO ₄		HCl	NaOH	
			10 %	30%	36,5 %	10 %	50 %
1	ОФ–1Д	24	0,28	0,18	0,59	0,82	0,15
		48	0,39	0,73	0,93	1,60	-0,68
		96	0,47	1,00	1,42	1,89	-1,83
		384	0,79	1,85	1,98	0,12	-2,40
2	ОФ–5Д	24	0,28	0,21	0,61	0,22	0,68
		48	0,37	0,64	1,02	-0,83	2,30
		96	0,52	0,75	1,20	-2,23	2,15
		384	0,80	1,42	2,04	-2,78	0,23
3	ОФ–10Д	24	0,82	1,20	0,38	0,86	1,34
		48	0,83	1,14	1,01	0,52	-1,25
		96	0,83	1,21	1,10	0,23	-1,00
		384	1,60	1,80	2,03	0,13	-1,21
4	ОФ–20Д	24	0,14	0,13	0,13	0,97	0,10
		48	0,27	0,32	0,99	2,17	0,37
		96	0,48	0,75	1,20	-3,02	-0,93
		384	0,95	0,8	2,26	-3,05	-1,12

Как видно из таблиц №5,6, полиэфирформали на основе диановых и фенолфталеиновых олигоформалей проявляют хорошую стойкость в разбавленных растворах серной кислоты, а также в концентрированной соляной кислоте. В 10 %-ном растворе серной кислоты полимеры набухают, что говорит об отсутствии растворимости, а тем более деструкции.

Таблица 12

Зависимость изменения веса полиэфирформальтерeftалоил-ди(п-оксибензоатов)) от времени экспозиции в агрессивных средах

№	Исходный олигомер	Время экспозиции, ч.	Изменение веса, %				
			H ₂ SO ₄		HCl	NaOH	
			10 %	30%	36,5 %	10 %	50 %
1	ОФ–1Ф	24	0,56	0,28	0,88	0,73	0,54
		48	0,63	0,80	1,26	1,53	-0,83
		96	0,75	1,53	2,01	1,03	-0,85
		384	0,99	2,01	2,15	1,90	-1,04
2	ОФ–5Ф	24	0,52	0,65	0,78	0,54	0,60
		48	0,64	0,94	1,29	0,97	-0,15
		96	0,93	1,30	1,70	0,30	-1,67
		384	1,95	2,11	2,12	1,36	-2,05
3	ОФ–10Ф	24	0,87	0,47	0,73	0,86	-3,70
		48	1,00	0,96	1,25	1,02	-2,60
		96	1,60	1,48	2,30	0,80	-0,92
		384	2,32	1,60	2,38	-1,10	-1,00
4	ОФ–20Ф	24	0,28	0,40	0,67	0,50	0,21
		48	0,74	0,96	0,99	0,73	0,60
		96	1,35	1,03	1,70	1,32	0,54
		384	1,27	1,35	2,01	-1,01	-3,1

При сравнении поведения полиэфирформалей в агрессивных средах обнаружено, что большей набухаемостью обладают полиэфирформали на основе фенолфталеиновых олигоформалей. Связано это, вероятно, с тем, что кислота проникает в рыхлую структуру фенолфталеина.

В 10 %-ном растворе щелочи диановые и фенолфталеиновые полиэфирформали ведут себя более стабильно, но в 50 %-ном они подвергаются деструкции, что, вероятно связано с содержанием в цепи

полиэфиров химически нестойких сложноэфирных связей. Диановые полиэфирформали подвергаются деструкции меньше, чем фенолфтаleineвые.

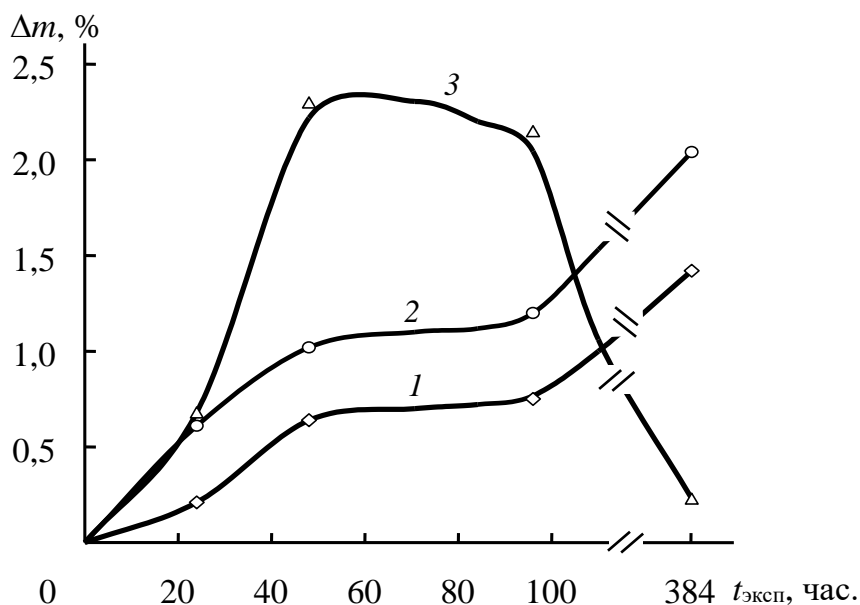


Рис. 6. Зависимость изменения массы образцов полиэфирформальтерфталойл-ди-(*n*-оксибензоата) (ПФТОБ) на основе дианового олигоформалья ($n=5$) от времени экспозиции в 30-%-м растворе H_2SO_4 (1), конц. растворе HCl (2) и 50-%-м растворе NaOH (3).

Из рис.6 видно, что образец полиэфирформалья на основе дианового олигоформалья ($n=5$) устойчив в 30 %-ном растворе серной кислоты и концентрированной соляной кислоте, а в 50 %-ном растворе щелочи после 100 часовой выдержки происходит его деструкция.

В 10 %-ном и 50 %-ном растворах NaOH наблюдается деструкция, которая, вероятно, связана со структурой полиэфиров.

В 10 %-ном и 30 %-ном растворе серной кислоты, после достижения максимальной набухаемости, потеря в весе образцов полимеров не наблюдается даже после 384 ч. экспозиции, что говорит об отсутствии деструктивного процесса (табл. 11, 12).

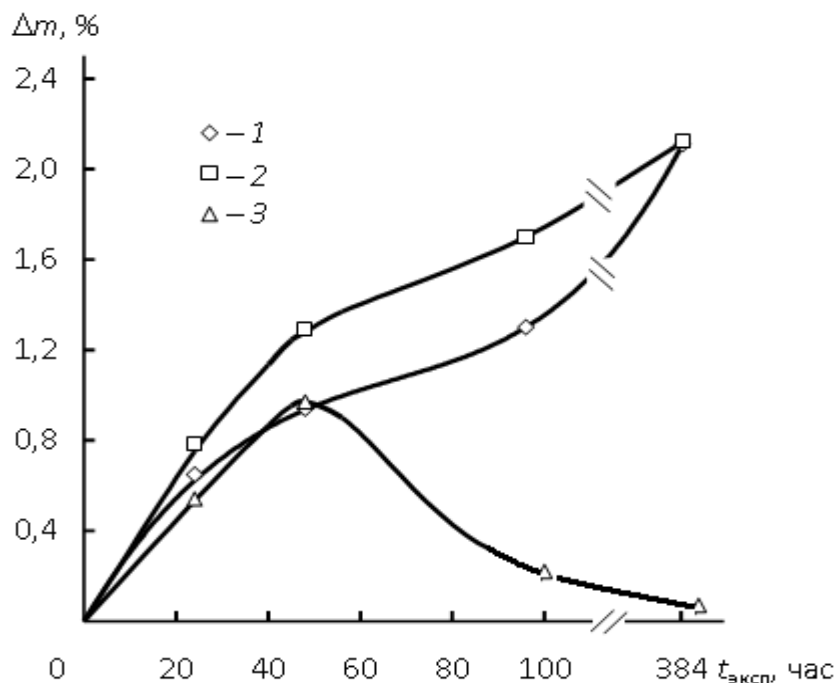


Рис. 7. Зависимость изменения массы образцов полиэфирформальтерфталойл-ди(*n*-оксибензоата) на основе фенолфталеинового олигоформала ($n=5$) от времени экспозиции в 30-%-м растворе H_2SO_4 (1), конц. растворе HCl (2) и 10-%-м растворе NaOH (3.).

Таким образом, синтезированные полиэферы проявляют повышенную химическую стойкость в агрессивных средах. Эти образцы могут найти применение в качестве пленочных покрытий в химической промышленности.

4.2. Термические свойства полиэфиров

Температуру стеклования синтезированных полимеров определяли по температурной зависимости теплоемкости методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе Netzsch DSC 204 F1 Phoenix (Германия) в инертной среде аргона, в динамических условиях нагревания со скоростью $10^\circ/\text{мин.}$ от комнатной температуры до 450°C .

Известно, что наличие одной температуры стеклования указывает на гомогенность системы на молекулярном уровне и может служить свидетельством отсутствия смеси полимеров. На рис. 8 приведены данные ДСК анализа полиэфирформала на основе ОФ-1Ф и дихлорангирида терефталойл-ди(*n*-оксибензойной) кислоты. В интервале стеклования вследствие размораживания сегментальной по-

движности происходит резкое изменение теплоемкости ($c_p=0,119$ Дж/гК) (рис. 8 кривая 1).

Точка перегиба и положение минимума на кривой ДСК соответствует температуре стеклования полимера на основе олигоформалья ОФ-1Ф и дихлорангидрида терефталойл-ди(*n*-оксибензойной) кислоты, она равна 207 °С. Как следует из таблицы 10, с увеличением длины блоков олигоформалей на основе диана (или фенолфталеина) температуры стеклования полиэфиров понижаются для дианового ряда от 190 °С до 180 °С и для фенолфталеинового ряда от 207 °С до 195 °С, что, по-видимому, является следствием повышения концентрации метиленовых групп в цепи и соответственно повышением сегментальной подвижности. Введение в качестве мостиковой группы объемных кардовых группировок в структуру сополиэфирформалей, как и следовало ожидать, повышает температуры стеклования полиэфиров на основе фенолфталеиновых олигомеров.

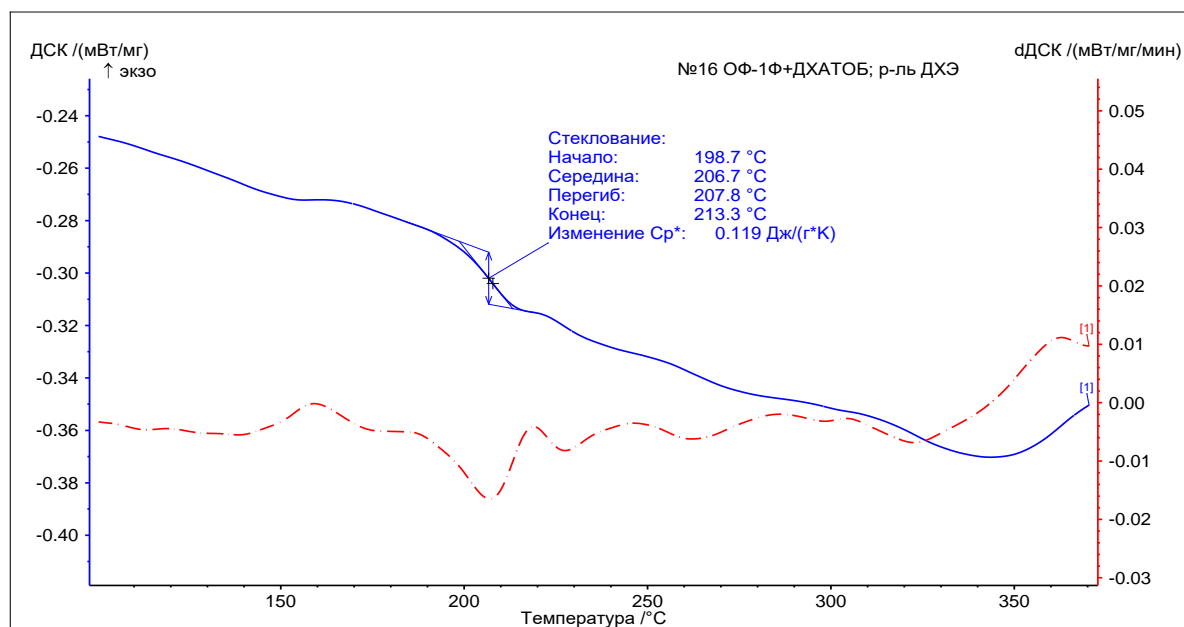


Рис. 8. Кривые ДСК полиэфирформальтерефталойл-ди(*n*-оксибензоата) на основе ОФ-1Ф.

Таблица 13

Некоторые свойства полиэфирформальтерeftалоил-ди(*n*-оксибензоатов)*

№ п/п	Исходные соединения**	Т _{ст} , *** °С	Термостойкость, °С		
			2 %	10 %	50 %
1	ОФ-1Д	190	392	420	580
2	ОФ-5Д	185	386	410	570
3	ОФ-10Д	180	374	405	575
4	ОФ-20Д	180	360	410	570
5	ОФ-1Ф	207	409	440	590
6	ОФ -5Ф	200	405	430	580
7	ОФ-10Ф	195	390	425	575
8	ОФ -20Ф	195	380	420	570

*В качестве кислотного компонента использовался дихлорангидрид терефталоил-ди(*n*-оксибензойной) кислоты.

**Цифры в обозначении олигомеров - среднее значение степени поликонденсации *n*; Д-производные диана, Ф-фенолфталеина.

***Найдено по кривым ДСК.

Исследования термической устойчивости полиэфирформалей проводились в атмосфере воздуха на дериватографе Netzsch TG 209 F1 Iris (Германия) в динамических условиях нагрева со скоростью 20 °/мин. от комнатной температуры до 800 °С.

На рисунке 9 приведены результаты термического анализа полиэфирформальтерeftалоил-ди(*n*-оксибензоата на основе ОФ-1Ф и дихлорангидрида терефталоил-ди(*n*-оксибензойной) кислоты.

Предполагалось, что введение в полимерную цепь терефталоил-ди(*n*-оксибензоатных) групп будет способствовать повышению термостойкости полимерных материалов. Так как термогравиметрический анализ проводился в воздушной атмосфере, все образцы в условиях термоокислительной деструкции разлагаются полностью практически без коксового остатка. Из сравнения результатов ТГА видно, что температура 10 % потери массы образца полиэфира на основе дифенилолпропана варьирует в интервале 400-420 °С, а на основе фенолфталеина в интервале температур 420-440 °С.

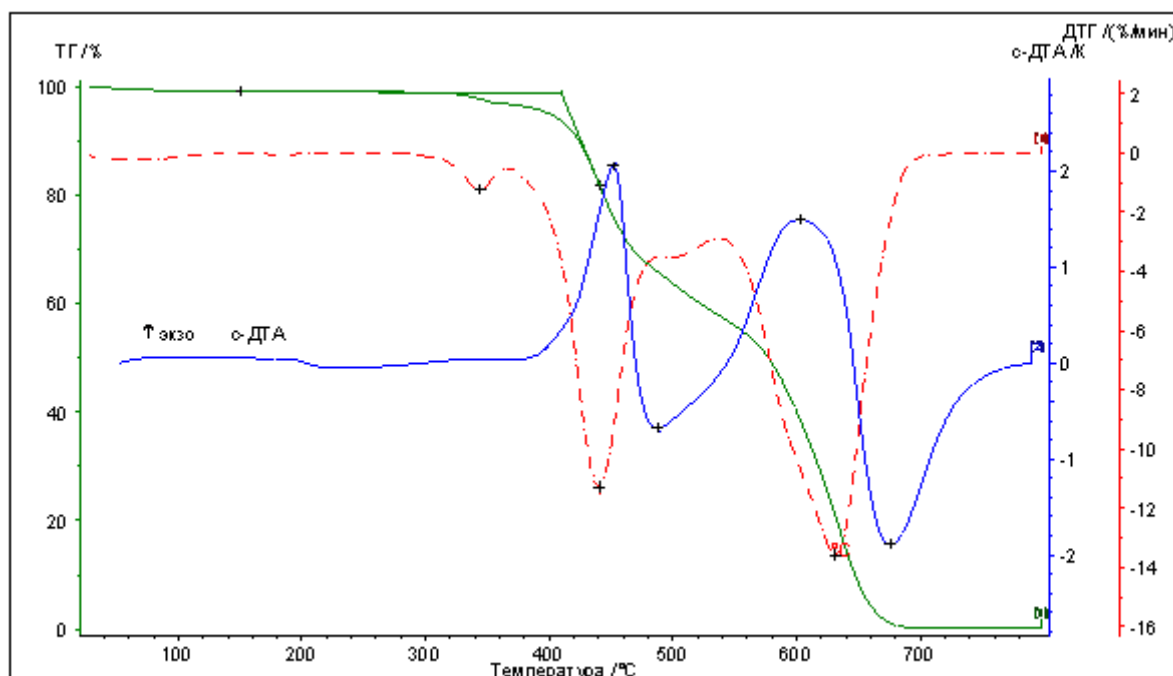


Рис. 9. Данные термического анализа полиэфирформальтерeftалоил-ди-(*n*-оксибензоата) на основе ОФ-1Ф.

Большое значение для процессов переработки в расплаве имеет термостойкость полимеров: температура начала деструкции и характер самой деструкции.

На рисунке 17 представлены данные термогравиметрического анализа (ТГ), тепловых эффектов (ДТА) и дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) полиэфирформали на основе ОФ-1Ф.

Как видно из рисунка 8 термическое разложение образца носит трехстадийный характер, это четко просматривается на кривой ДТГ, с максимумами скорости потерь массы образца в области температур около ~ 350 °С, ~ 440 °С и ~ 630 °С.

Первая стадия, возможно, связана с окислением алифатических фрагментов. Вторая стадия потерь связана с разрушением термически неустойчивых сложноэфирных связей. На кривой ДТА этому процессу соответствует экзотермический пик с максимумом в области более 450 °С, третья стадия потерь, по-видимому, связана с разрушением углеродного скелета до низкомолекулярных продуктов. Этой стадии соответствует значительный экзотермический эффект на кривой ДТА в области температуры ~ 600 °С. При ~ 675 °С происходит полная деструкция образца полимера.

Полученные результаты показывают, что введение жестких звеньев терефталойл-ди(*n*-оксибензоатов) в полимерную цепь повышает термическую устойчивость полученных полиэфирформалей. Она связана с введением в макромолекулярную цепь жестких фрагментов терефталойл-ди(*n*-оксибензойной) кислоты, состоящих из трех фенильных ядер с фрагментами *n*-оксибензойной кислоты содержащими функциональные группы в пара-положении.

Как показали исследования, большинство синтезированных полиэфирформалей характеризуются достаточно высокими значениями температур стеклования и термостойкости, это позволяет предположить, что они найдут применение в качестве тепло- и термостойких конструкционных и пленочных материалов.

4.3. Деформационно-прочностные свойства

Одной из характерных особенностей высокомолекулярных соединений является гибкость их макромолекул. От химического строения мономерных единиц и структуры макромолекул полимер может проявлять вынужденную эластичность, деформироваться, подчиняясь закону Гука, проявлять свойства эластомеров [97].

Для всех синтезированных полиэфирформалей и блок-сополиэфирформалей исследованы такие механические характеристики как прочность на разрыв и относительное удлинение, характеризующие поведение полимера в условиях приложения к нему больших нагрузок. Результаты исследования механических характеристик представлены в табл. 14 и на рис. 10.

Таблица 14

Деформационно-прочностные свойства полиэфирформальтерефталойл-ди(*n*-оксибензоатов) *

№ п/п	Исходные соединения **	σ МПа	ϵ , %
1	ОФ -1Д	70,0	4,0
2	ОФ -5Д	58,4	4,0
3	ОФ-10Д	54,2	4,5
4	ОФ-20Д	50,0	6,0
5	ОФ -1Ф	74,0	4,5
6	ОФ-5Ф	62,0	4,5
7	ОФ-10Ф	56,0	5,0
8	ОФ-20Ф	54,0	6,0

*В качестве кислотного компонента использовался дихлорангидрид терефталойл-ди-(*n*-оксибензойной) кислоты

**Цифры в обозначении олигомеров - среднее значение степени поликонденсации *n*; Д-производные диана, Ф-фенолфталеина.

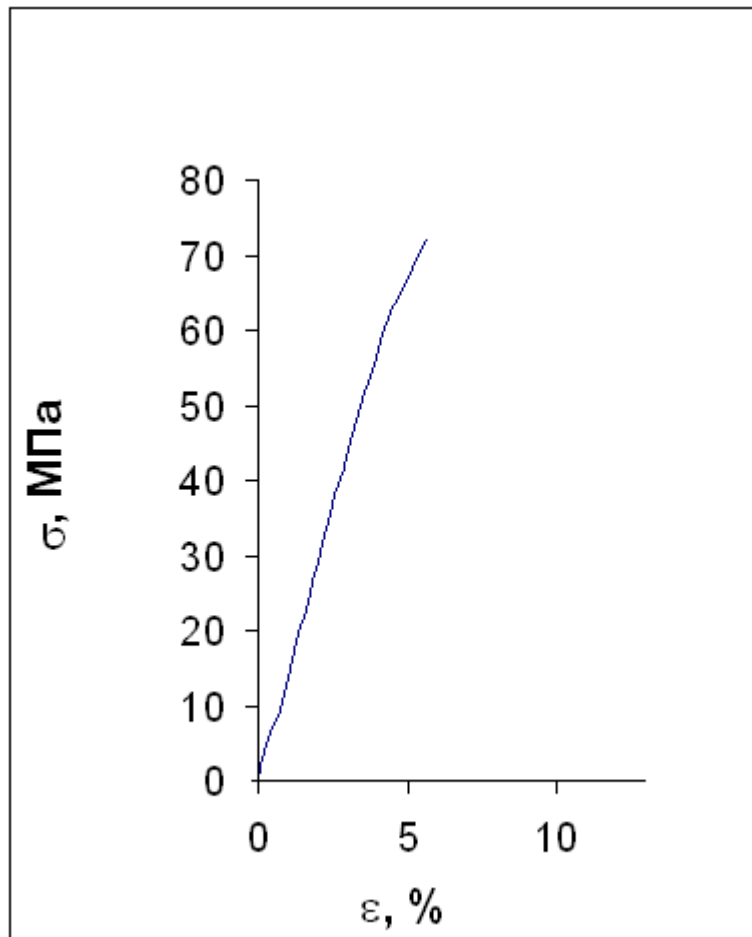


Рис. 10. Деформационно-прочностная диаграмма полиэфирформала на основе фенолфталеинового олигоформала ($n=1$).

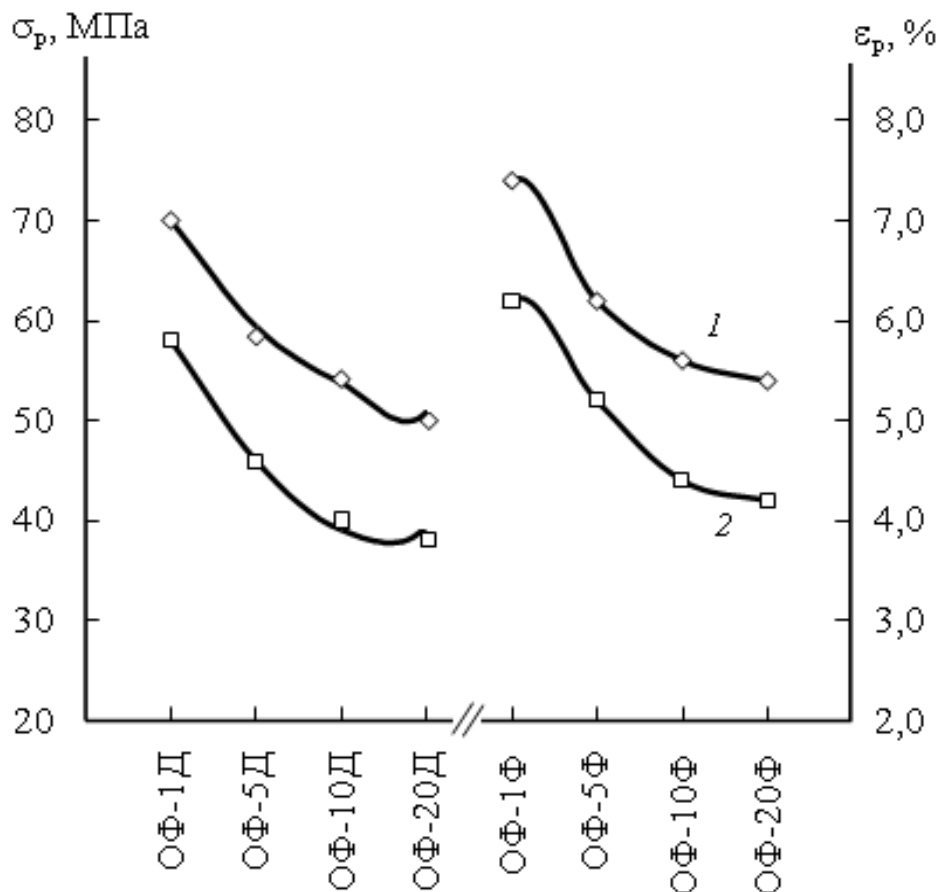


Рис. 11. Зависимость разрушающего напряжения σ_p (1) и деформации до разрушения ϵ_p (2) полиформальтерефталойл-ди(*n*-оксибензоатов) от состава и строения исходных диоксисоединений.

Сравнение деформационно-прочностных характеристик синтезированных полиэфирформальтерефталойлди-(*n*-оксибензоатов) на основе диановых и фенолфталеиновых олигоформалей показало, что наилучшие прочностные показатели имеют полиэфирформали на основе фенолфталеиновых олигомеров, их значения находятся в интервале $\sim 70,0-54,0$ МПа и значения относительного удлинения находятся в интервале $\sim 6,0-4,0$ %. С увеличением степени поликонденсации диановых и фенолфталеиновых олигоформалей уменьшаются значения разрывной прочности и относительного удлинения пленочных образцов полиэфиров. Очевидно, что это вызвано изменением структуры полимеров под действием жестких фрагментов терефталойл-ди(*n*-оксибензоата) и увеличением концентрации алифатических фрагментов. Для образцов полиэфирформальтерефталойл-ди(*n*-оксибензоатов) на основе олигоформалей наблюдается хрупкое разрушение. (рис.10)

Связано это, вероятно, с наличием метиленовых групп в макроцепи полимера, которые разрыхляют его структуру.

Наличие в структуре макроцепи алифатических фрагментов сильно отражается на значениях относительного удлинения и с увеличением степени конденсации исходных олигоформалей значение ε растет

Среди всех синтезированных полиэфирформалей наибольшая прочность на разрыв соответствует полимеру на основе ОФ-1Ф и ДХАТОБ.

Таким образом, большинство синтезированных полиэфирформалей характеризуются высокими значениями разрывной прочности и относительного удлинения, превосходящими соответствующие классы полимеров. Это дает основание предположить, что некоторые из предлагаемых образцов полиэфирформалей могут быть промышленно перспективными конструкционными полимерными материалами.

4.4. Диэлектрические свойства

Электротехническая промышленность широко использует различные полимеры в качестве электроизоляционных материалов. Применение высоких напряжений и частот повышает требования к изоляционным материалам в электрической прочности, допускаемых рабочих температур, диэлектрических свойств при высоких частотах. Это требует применения качественно новых материалов с комплексом ценных свойств.

В связи с этим представляет интерес исследования диэлектрических свойств синтезированных нами полимеров.

Исследование различных электрических свойств полимеров в широких температурно-частотных диапазонах позволяет получать полезную информацию для создания материалов, требуемых в различных областях техники. Электрические свойства полимеров лежат в основе многих их технических применений. Полимеры часто применяют в качестве диэлектриков.

Большинство полимеров являются диэлектриками, поэтому их электрические свойства в основном характеризуют диэлектрическими потерями и проницаемостью, удельным объемным и поверхностным сопротивлением, а также значением пробивного напряжения [98].

Измерение удельного объемного сопротивления полимеров производится при постоянном напряжении в слабых электрических полях, а электрические прочности - в сильных полях.

Поведение полимеров в электрическом поле характеризуется его электрическими свойствами. Способность полимера пропускать электрический ток при приложении электрического напряжения называется электрической проводимостью.

Для измерения диэлектрических характеристик использовался измерительный мост «ИЗМЕРИТЕЛЬ ИММИТАНСА Е7-20» на переменном токе с величиной измерительного сигнала 1 вольт при 20 °С. Зависимость удельного электрического сопротивления (ρ) и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) снимались при разных частотах от 25 до 10^6 Гц.

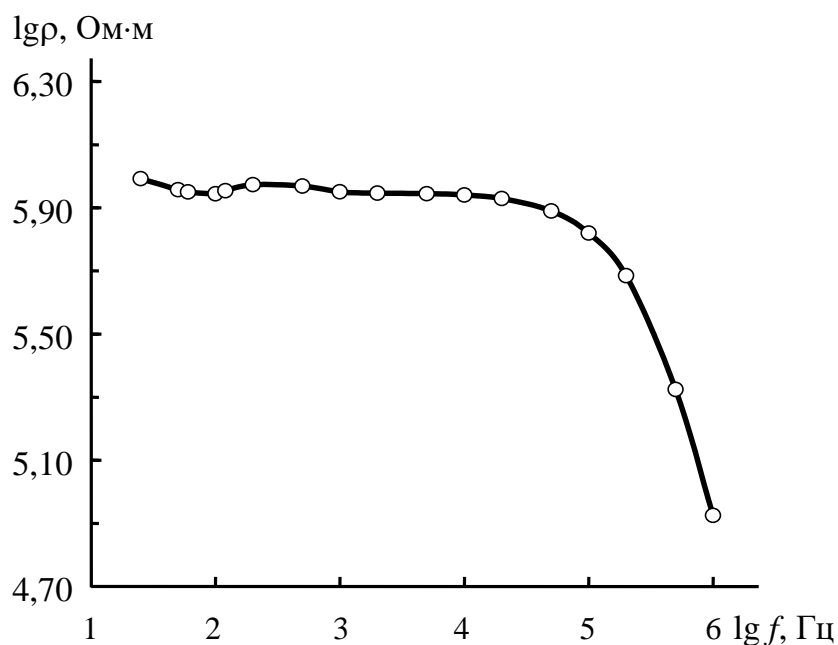


Рис. 12. Частотная зависимость удельного объемного электрического сопротивления ρ образца полиэфирформала на основе ОФ-1Д.

Значения удельного объемного электрического сопротивления исследованных полиэфирформалей на основе ОФ-1Д падают с увеличением частоты (рис. 12).

Частотная зависимость удельного объемного электрического сопротивления ρ представлена на рис.13. образцов полиэфирформала на основе ОФ-1Ф представлена на рис.13.

Для синтезированных полиэфиров изучена зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от частоты электрического поля. На кривой зависимости $\operatorname{tg} \delta$ (тангенса угла диэлектрических потерь) от частоты электрического поля наблюдается один максимум в области $\sim 10^3$ Гц для полиэфирформала на основе ОФ-1Ф который с увеличением значения частоты падает, максимум тангенса наблюдается при частоте 170 Гц.

Если в боковой цепи полимера содержатся полярные группы, способные ориентироваться в электрическом поле независимо друг от друга и имеющие разные времена релаксации, то на зависимости $\operatorname{tg} \delta$ от частоты наблюдается максимум дипольно-групповых потерь [99].

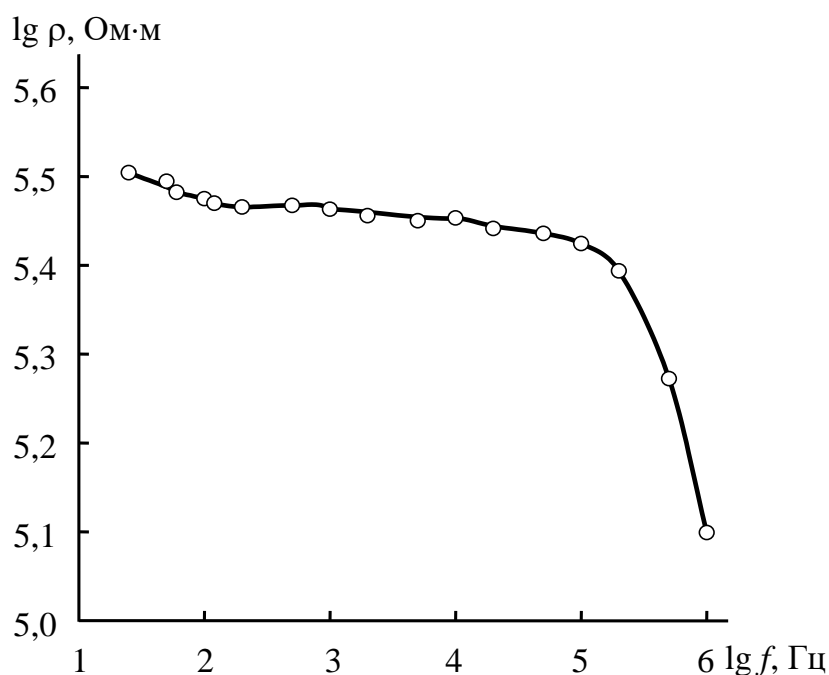


Рис. 13. Частотная зависимость удельного объемного электрического сопротивления ρ образцов полиэфирформала на основе ОФ-1Ф.

Для синтезированных полиэфирформальтерeftалоил-ди(*n*- оксibenзоатов) на основе ОФ-1Ф зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от частоты электрического поля показывает, что его значения повышаются с увеличением частоты и наблюдается появление максимума $\operatorname{tg} \delta$ в области $\sim 10^3$ Гц (рис.14).

Поведение полярного полимера в переменном электрическом поле тесно связано с гибкостью и конформацией макромолекул, зависящих от взаимной ориентации частиц, от физической и химической структуры высокомолекулярного тела.

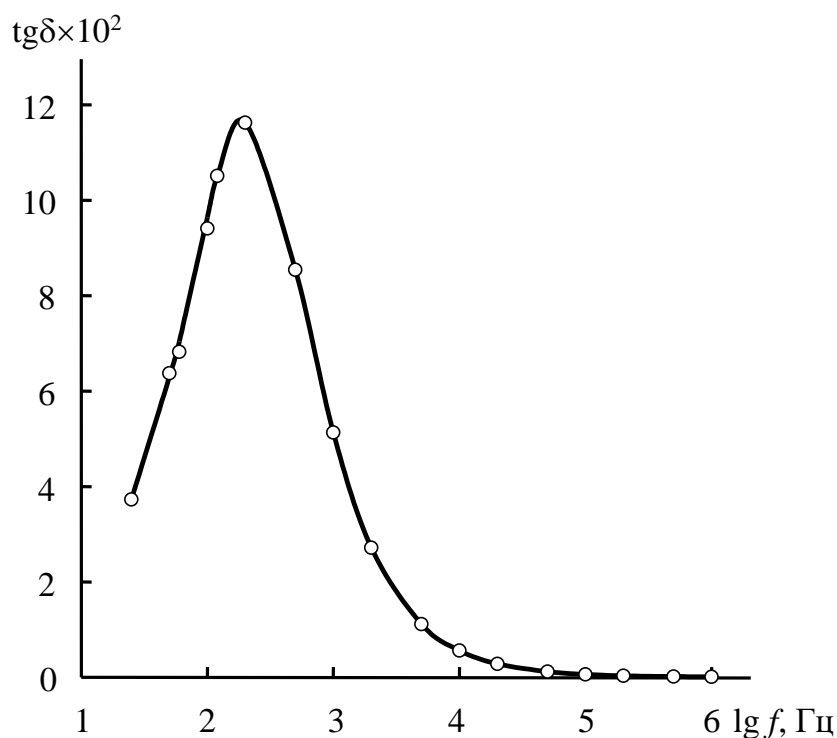


Рис. 14. Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ образца полиэфирформалья на основе ОФ-1Ф.

Исследования также проводились на диэлектрической установке с использованием куметра ВМ-560 фирмы «Tesla» при частоте 10^4 Гц. Погрешности в измерении диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь составляли 3 и 5 % соответственно. Значения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь в зависимости от температуры найдены для всех синтезированных полиэфирформалей. (табл.15).

Таблица 15

Зависимость диэлектрических характеристик полиэфирформальтерeftалоил-ди(*n*-оксибензоатов) от температуры*.

№ п/п	Исходные соединения**	ϵ'	$\text{tg}\delta$
1	ОФ–1Д	2,0-3,7	0,08-0,10
2	ОФ–5Д	2,3-3,1	0,07-0,09
3	ОФ–10Д	2,0-3,9	0,05-0,09
4	ОФ–20Д	2,1-3,8	0,03-0,07
5	ОФ–1Ф	2,2-3,7	0,02-0,12
6	ОФ–5Ф	2,1-3,7	0,02-0,10
7	ОФ–10Ф	2,2-3,4	0,02-0,09
8	ОФ–20Ф	2,4-4,9	0,05-0,10

*В качестве кислотного компонента использовали дихлорангидрид терефталойл-ди(*n*-оксибензойной) кислоты

**Цифры в обозначении олигомеров - среднее значение степени поликонденсации *n*; Д-производные диана, Ф-фенолфталеина.

Как, видно из результатов исследований, в стеклообразном состоянии синтезированные полиэфирформали характеризуются низкими значениями диэлектрической проницаемости (2,0-4,99) и тангенса угла диэлектрических потерь (0,08 – 0,10), что характерно для данного класса полимеров.

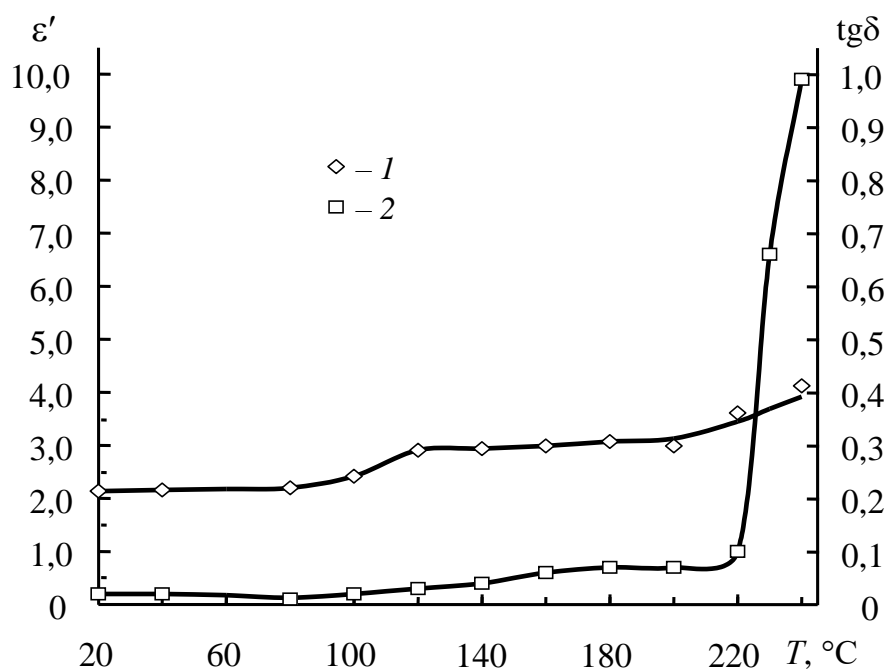


Рис.15. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' (1) и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ (2) полиэфирформала на основе ОФ-5Ф

Таким образом, исследования всех синтезированных полиэфиров показали, что они характеризуются стабильными значениями диэлектрических свойств в стеклообразном состоянии и их можно предложить в качестве электроизоляционных пленочных материалов в различных отраслях современной техники.

4.5. Огнестойкость

В настоящее время в области синтеза и изучения пластических масс широкий интерес проявляется в технологии получения пожаробезопасных материалов. Связано это с тем, что изделия из полимеров используются в различных областях жизнеобеспечения человека.

В данной работе синтезированы полиэфир и блок-сополиэфир на основе олигоформалей, эквимольных смесей олигоформалей с олигосульфонами и олигоформалей с олигокетонами дианового и фенолфталеинового рядов. Горючесть полимеров определяли по продолжительности самостоятельного горения полимеров. Для оценки огнестойкости полученных полимерных материалов был использован кислородный индекс (КИ), который характеризует минимальное содержание кислорода в смеси кислорода с азотом, обеспечивающее горение полимеров. Чем меньше КИ, тем легче воспламеняется образец полимера, а вещества, имеющие значения кислородного индекса меньше 21, будут гореть в атмосфере воздуха (содержание кислорода в воздухе 21 %) [100].

В целях повышения огнестойкости полимерных материалов используются ингибиторы горения – антипирены, введение которых в структуру полимеров изменяет их состав, тем самым способствуя снижению горючести. Антипирены способствуют снижению концентрации горючих газов в предпламенной зоне, замедляют процессы разрушения полимера и предотвращают разогрев материала до температур разложения на первой стадии горения.

Установлено, что наиболее эффективными антипиренами являются соединения фосфора и галогенсодержащие соединения, которые служат источниками негорючих летучих продуктов. Исходя из особенностей строения полимеров, выбирают необходимые антипирены. Обычно для ароматических полимеров принято использовать галогенированные фенолы [101].

Оценку огнестойкости полученных полимерных материалов производили по времени самозатухания образцов после выноса из пламени горелки, а также по значениям кислородного индекса (КИ). Скорость горения образцов сополиэфиров на основе диана и фенолфталеина при вынесении из пламени горелки не превышает 2 секунд, что говорит о самозатухающих свойствах сополиэфиров. Из полученных данных видно, что синтезированные диановые и фенолфталеиновые сополиэфирформали с фрагментами терефталойл-ди(*n*-оксибензойной) кислоты обладают высокой огнестойкостью. Однако по своей огнестойкости ПФТОБ уступают некоторым галогенсодер-

жащим полимерам – полиарилатам, полиарилатсульфонам и др. Полученные результаты исследования огнестойкости полиэфирформалей подтверждают, что значения КИ этих полиэфиров лежат в интервале 34,0 – 36,5 (табл. 16). Это означает, что они в атмосфере воздуха не горят и являются самозатухающими полимерными материалами.

Синтезированные сополиэфирформальтерeftалоил-ди(*n*-оксибензоаты) на основе олигоформалей и дихлорангидридов тереftалоил-ди(*n*-оксибензойной) кислоты в качестве нового самономера могут найти применение в качестве огнестойких конструкционных и пленочных материалов в тех областях техники, где к огнестойкости материалов предъявляют высокие требования, в частности, в электронной, электротехнической и других отраслях промышленности.

Таблица 16

Огнестойкость полиэфирформальтерeftалоил-ди(*n*-оксибензоатов)

№ п/п	Исходные соединения**		Кислородный индекс, %
1	ОФ-1Д	ДХАТОБ	34,0
2	ОФ-5Д	ДХАТОБ	34,0
3	ОФ-10Д	ДХАТОБ	34,5
4	ОФ-20Д	ДХАТОБ	35,0
5	ОФ-1Ф	ДХАТОБ	35,5
6	ОФ-5Ф	ДХАТОБ	35,0
7	ОФ-10Ф	ДХАТОБ	35,5
8	ОФ-20Ф	ДХАТОБ	36,5

*В качестве кислотного компонента использовался дихлорангидрид тереftалоил-ди(*n*-оксибензойной) кислоты

**Цифры в обозначении олигомеров - среднее значение степени поликонденсации *n*; Д-производные диана, Ф-фенолфталеина.

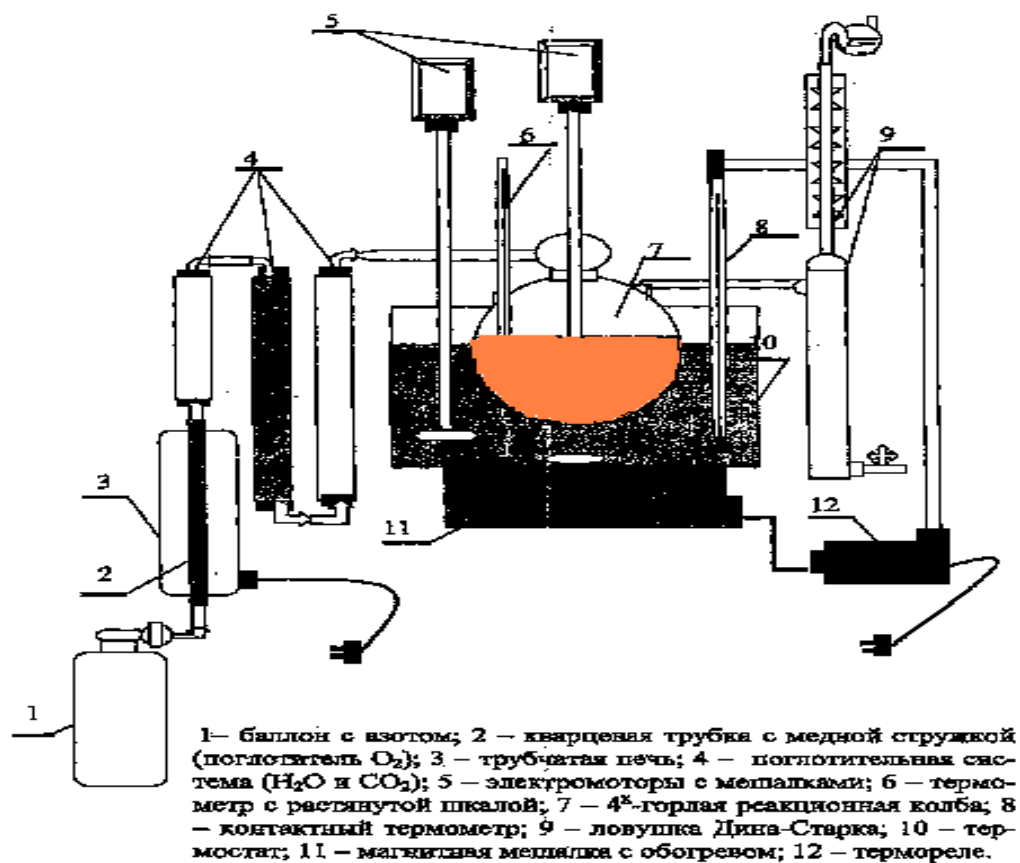


Рис.16. Схема установки для получения олигомеров и полимеров

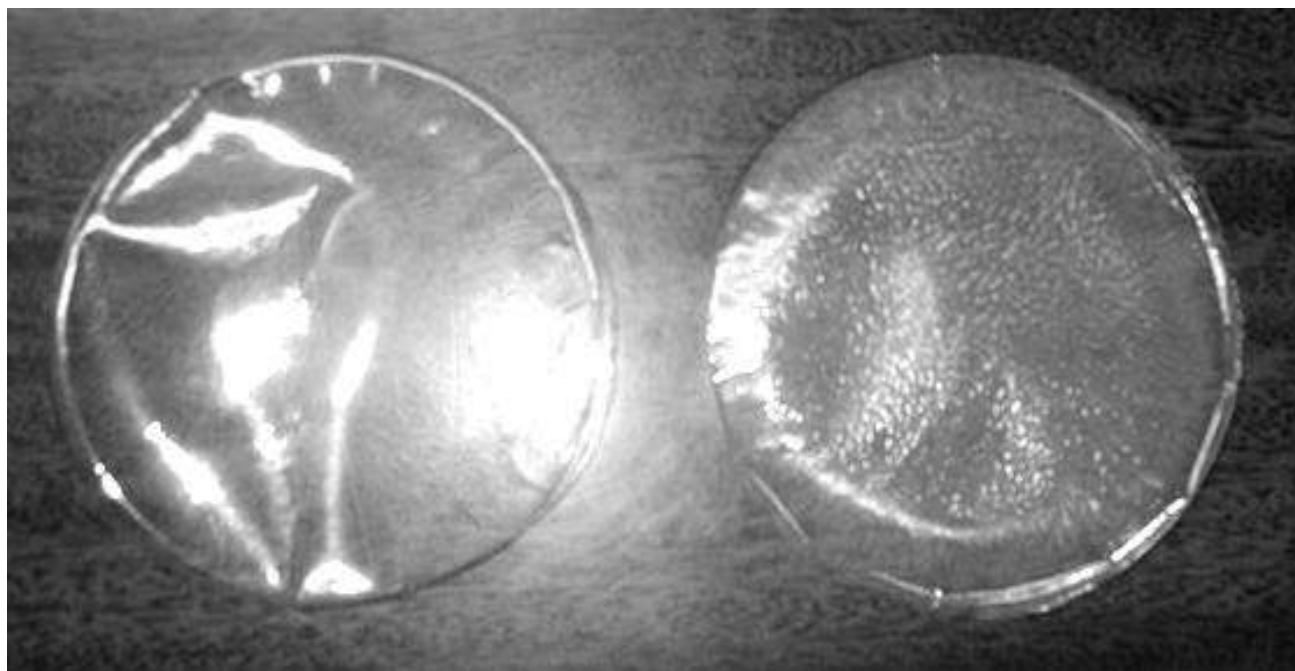


Рис.17. Пленочные материалы на основе полиэфирформалей

ЛИТЕРАТУРА

1. Соколов, Л. Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации / Л. Б. Соколов. – М.: – 1979. – 264 с.
2. Энциклопедия полимеров. – М.: Советская энциклопедия. – 1979. – Т. 3. – С. 126-138.
3. Тугов, И. И. Химия и физика полимеров / И. И. Тугов, Г. И. Кострыкина. – М.: Химия. – 1989. – 432 с.
4. Бюллер, Г. К. Тепло- и термостойкие полимеры / Г. К. Бюллер. – М.: Химия. – 1984. – 1056 с.
5. Морган, П. У. Поликонденсационные процессы синтеза полимеров / П. У. Морган. – Л.: Химия. – 1970. – 448 с.
6. Коршак, В. В. Равновесная поликонденсация / Коршак В.В., Виноградова С.В. – М.: Наука. – 1968. – 441 с.
7. Коршак, В. В. Неравновесная поликонденсация / В. В. Коршак, С. В. Виноградова. – М.: Наука. – 1972. – 696 с.
8. Пат. 3069386 (США), – РЖХим., 18С209П 1964 г.
9. Сюто, Ясусукэ. Конденсационные полимеры. III. Синтез полиацетилей / Сюто Ясусукэ // J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem Sec.. – 1964. – V. 67. № 2. – P. 374-377. А 23. – РЖХим. – 1965. 7С190.
10. Williams, F. J. The synthesis of aromatic polyformals / F. J. Williams, A. S. Hay, H. M. Relles, J. C. Carnahan, G. R. Loucks, B. M. Boulette, D. S. Johnson // «New Monomers and Polym. Proc. Symp. Kansas City Miss. 13-15 Sept. 1982» – New York. London. – 1984. P. 67-101. – РЖХим. – 1984. 23С451.
11. Пат. 4374974 (США), – РЖХим., 22С522П, 1983 г.
12. Hay, A. S. Synthesis of polyformal of bisphenol A / A. S. Hay, F. J. Williams, H. M. Relles, B. M. Boulette, P. E. Donahue, D. S. Johnson // J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed.. – 1983. – V. 21. № 6. – P. 449-457.
13. Заявка 57-73022 (Япония), – РЖХим., 6С417П, 1984 г.
14. Percec V. Phase-transfer catalysis. Functional polymers and sequential copolymers by phase transfer catalysis. 5. Synthesis and characterization of polyformals of aromatic polyether sulfones / V. Percec, B. C. Auman // Polym. Bull.. – 1983. – V. 10. № 9-10. – P. 385-390.
15. Hay A. S. Synthesis of new aromatic polyformals / A. S. Hay, F. J. Williams, G. M. Loucks, H. M. Relles, B. M. Boulette, P. E. Donahue, D. S. Johnson // Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr.. – 1982. – V. 23. № 2. – P. 117-118.
16. Пат. 4260733 (США), – РЖХим., 2С473П, 1982 г.

17. Polymer advances may have commercial impact. // Chem. and Eng. News. – 1980. – V. 60. № 38. – P. 37-40.
18. Пат. 4254252 (США), – РЖХим., 19С356П, 1981 г.
19. Hay A. S. Oligomers and polymers of Polyethers and polyformals / A. S. Hay, F. J. Williams, H. M. Relles, B. M. Boulette // J. Macromol. Sci.. – 1984. – V. A 21. № 8-9. – P. 1065-1079.
20. Percec V. Telechelics and macromonomers of a new class of liquid crystalline polymers: polyethers of mesogenic bisphenols / V. Percec, T. D. Shaffer, H. Nava // Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr.. – 1984. – V. 25. № 2. – P. 45-46.
21. Shea T. J. Aromatic polyformals based on bis (4-hydroxyphenyl) cyclododecane / T. J. Shea, G. R. Loucks // Abstr. Pap. 19th ACS Nat. Meet. (Amer. Chem. Soc.). – New Orleans. – 1987. – Washington (D.C.) – 1987. – P. 1032. – РЖХим. 1989. 2С674.
22. Nandin C. H. 2,2',3,3',5,5'-hexaphenyl-[1,1'-biphenyl]-4,4' diols as monomer units for redox polymers: synthesis and polymerization / C. H. Nandin, Whan-gi Kim, A. S. Hay // J. Macromol. Sci. A. – 1993. – 30. № 6-7. – P. 385-387.
23. Hall H. K. New polyesters and polyformals containing multiple p-aryleneazo groups: liquid-crystal polyazoaryl sebacates / H. K. Hall, Thau ming Kuo, R.W. Lenz, T. M. Leslie // Macromolecules. – 1987. – V. 20. № 8. – P. 2041-2044.
24. Lad M. J. Polyethers from 5,5'-methylene-bis(8-hydroxyquinoline) / M. J. Lad, S. P. Patel // Eur. Polym. J.. – 1984. – V. 20. № 2. – P.177-179.
25. Nakamura Shigeo. Preparation and characterization of fluorine-containing aromatic polyformals / Nakamura Shigeo, Saegusa Yasuo, Kuriki Minoru, Kawai Akihiro, Shan Song-Gao // Polym. Prepr. Amer. Chem. Soc.. – 1990. – V. 31. № 1. – P. 352-353.
26. Seagusa, Yasuo. Preparation and characterization of fluorine-containing aromatic condensation polymers. II. Preparation and characterization of fluorine-containing aromatic polyformal and copolyformals by solution polycondensation of 2,2-bis-(4-hydroxyphenyl)-1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane and/or 2,2-bis-(4-hydroxyphenyl)propane with dichloromethane / Seagusa Yasuo, Kuriki Minoru, Kawai Akihiro // J. Polym. Sci. A. – 1994. – V. 32. № 1. – C. 57-63.
27. Пат. 4310654 (США), – РЖХим., 20С467П, 1982 г.
28. Заявка 60-92325 (Япония), – РЖХим., 9С522П, 1986 г.
29. Заявка 60-108425 (Япония), – РЖХим., 11С569П, 1986 г.
30. Пат. 4340696 (США), – РЖХим., 8С589П, 1983 г.
31. Пат. 4356290 (США), – РЖХим., 13С399П, 1983 г.

32. Заявка 57-179221 (Япония), – РЖХим., 19С491П, 1983 г.
33. Пат. 4395537 (США), – РЖХим., 6С422П, 1984 г.
34. Заявка 57-47328 (Япония), – РЖХим., 19С492П, 1983 г.
35. Заявка 62-240320 (Япония), – РЖХим., 19С539П, 1988 г.
36. Заявка 58-208039 (Япония), – РЖХим., 21Т131П, 1984 г.
37. Международная заявка № 84/04103, № 8. – С. 5.
38. Заявка 2161221 (Япония), МПК5 С08G65/40, С08G64/04, 1990 г.
39. Alamo, Rufina G., Bello Antonio, Fatou Jose G., Obrador Carmen // J. Polym. Sci. B. 1990. 28, № 6, – С. 907-921.
40. Заявка 215222 (Япония), МПК5 С08G65/40, G02B1/04, 1990 г.
41. Fritz, Heinz P. Synthese and Modifizierung polymerer kationenleiter auf der Basis von Poly (glycerinformal) / Fritz Heinz P., Stein Klaus // Angew. Makromol. Chem.. – 1991. 193, – С. 65-76.
42. Wang, Z. Y. Synthesis of linear polyformal and copoly (carbonate formal) from polycarbonate / Z. Y. Wang, N. Berard, A. S. Hay // J. Polym. Sci. A. – 1992. 30, № 2, – С. 299-304.
43. Kulig, Joseph. Synthesis of nio polycarbonates and polyformals containing triphenyloxazole and phenylgnino xaline / Kulig Joseph, Moone Collin, Brittain Wiliam // Macroakron 94:35 th [UPAC] nt Union Pure and Appl. Chem. Int. Symp. Macromol. Akron, Ohio, 1994, Abstr. Akron (Ohio). – 1994. – С. 734.
44. Gao, Chunping. New types of cross-linkable polymers containing the trans – 1,2 - diphenylcyclopropane moiety / Gao Chunping, Hay Allan S. // Macromolecules. – 1994. 27, № 23, – С. 6708-6713.
45. Пат. 5223588 (США), МПК5 С08L61/20, 1993 г.
46. Пат. 5266675 (США), МПК5 С08G4/00, 1993 г.
47. Nakamura, Shigeo. Termal degradation of aromatic polyformals derived from bisphenol A fnd bisphenol AF. / Nakamura Shigeo, Suzuki Yuta, Kojima Takakaru. // Thermochim. Acta. – 1995. 267, –С. 231-237
48. Watanabe, S. Ultrasound assisted synthesis of aromatic polyformals from bisphenols and methylene bromide / S. Watanabe, I. Matsubara, M. Kakimoto, Y. Imai // Polym. J.. – 1993. 25, № 9, – С. 989-992.
49. Strakelj, Marko. Effect of polymeric electron transporters and the structure of poly(p-phenylenevinylene) on the performance of light-emitting diodes / Strakelj Marko, Miller Timothy M., Papadi Mitropoulos Fotis, Son Sehwan. // J. Amer. Chem. Soc.. – 1995. 117, № 48, – С. 11976-11983.
50. Темираев, К.Б. Блок-сополиформали / К. Б. Темираев, Г. Б. Шустов, Ю. В. МЫЛЬНИКОВ, О. П. Князев // Тез. докл. респ. Науч. – практ. конф., посвящ. 40-летию КБГУ. – Нальчик. – 1997. – С. 39-40.

51. Темираев, К. Б. Хлорсодержащие ароматические сополиформали на основе олигоформалей, полученных *in situ* / К. Б. Темираев, Г. Б. Шустов, О. П. Князев, Ю. В. Мыльников // 6 Международная конференция по химии и физикохимии олигомеров. – Казань. – 1997. Т. 1. Тезисы пленарных и стендовых докладов. – Черноголовка. – 1997. – С. 1-96.

52. Темираев, К. Б. Ароматические сополиформали, содержащие фрагменты гексахлорбензола / К. Б. Темираев, Г. Б. Шустов // Пласт. массы. – 1998. № 9, – С. 27-29.

53. Козлов, Г. В. Прогнозирование и моделирование свойств полимеров в расплаве и твердофазном состоянии на стадии синтеза / Г. В. Козлов, К. Б. Темираев, Г. Б. Шустов, А. К. Микитаев // 16 Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: «Состояние и развитие производства химических продуктов. Материалы будущего и нетрадиционные химические технологии. Химические источники энергий». – Москва. – 1998. – М.: ПИК ВИНТИ. – 1998. – С. 335-336.

54. Козлов, Г. В. Влияние структурных и молекулярных характеристик на молекулярную подвижность в диблоксополимерах олигоформаль 2,2-ди-(4-оксифенил)-пропана олигосульфон фенолфталеина / Г. В. Козлов, К. Б. Темираев, Р. А. Шетов, А. К. Микитаев // Материаловедение. – 1999. № 2, – С. 34-39.

55. Козлов, Г. В. Межмолекулярные взаимодействия и структура аморфного состояния полимеров / Г. В. Козлов, К. Б. Темираев, А. Ю. Беданок // Вести Адыг. Гос. ун-та. – 1999. № 3, – С. 79-82.

56. Vitalini, Daniele. Synthesis and characterization of some main chain porphyrin copolyformals, based on bisphenol A and long linear Aliphatic utins, having a low glass transition temperature / Vitalini Daniele, Mineo Placido, Scamporrino Emilio // Macromolecules. – 1999. 32, № 1, – С. 60-69.

57. Scamporrino, Emilio. Synthesis and characterization of some copolyformals containing, in the main chain, different amounts of fullerene units / Scamporrino Emilio, Vitalini Daniele, Mineo Placido // Macromolecules. – 1999. 32, № 13. – С. 4247-4253.

58. Темираев, К. Б. Синтез и свойства полиэфиров, полиформалей и блок - сополимеров на их основе / К. Б. Темираев : Дис. д-ра. хим. н. – Нальчик. – 1999. – 311 с.

59. Часыгова, А. Г. Блок – сополиформалькарбонаты / А. Г. Часыгова, Г. Н. Кярова, К. Б. Темираев, О. И. Скрипко, Г. Б. Шустов // Тезисы докладов юбилейной Всероссийской студенческой научной кон-

ференции, посвященной 80 -летию Уральского госуниверситета им. А.М. Горького. – Екатеринбург. – 2000. – С. 235

60. Yan, Hui. Синтез олигоформалей полимеризацией с раскрытием цикла циклического ароматического сульфида межфазным катализом / Yan Hui, Meng Yuezhong // *Shiyou huagong=Petrochem. Technol.*. – 2006. 35, № 4, – С. 337-341.

61. Кярова, Г. Н. Синтез и исследование диблок – сополиэфиров / Г. Н. Кярова, А. Г. Часыгова, К. Б. Темираев, О. И. Скрипко, Г. Б. Шустов // Тезисы докладов юбилейной Всероссийской студенческой научной конференции, посвященной 80-летию Уральского госуниверситета им. А.М. Горького. – Екатеринбург. – 2000. – С. 25.

62. Часыгова, А. Г. Синтез и исследование блок-сополиэфиров на основе олигоформалей / А. Г. Часыгова : Дис. к-та. х. н.. – Нальчик. – 2000. – 103 с.

63. Козлов, Г. В. Фрактальный анализ процесса сополимеризации / Г. В. Козлов, К. Б. Темираев, А. Ю. Беданок // Сборник научных трудов МГТИ: Посвящается 10-летию Республики Адыгея. – Майкоп. – 2001. – С. 244-250.

64. Темираев, К. Б. Однородные ароматические блок-сополиформали / К. Б. Темираев, Г. Б. Шустов, А. Г. Часыгова, О. И. Скрипко // Материалы научно – практической конференция «Новые полимерные композиционные материалы». Тезисы докладов, – М.: Изд-во РХТУ. – 2000. – С. 57.

65. Miyatake, Keniji. High molecular weight aromatic polyformals free of macrocyclic oligomers A condensative chain polymerization reaction / Miyatake Keniji, Hlil Antisar K., Hay Allan // *Macromolecules.* – 2001. 34, № 12, – С. 4288-4290.

66. Кярова, Г. Н. Ароматические полиформали / Г. Н. Кярова, О. Р. Ашибокова, О. И. Скрипко, А. Г. Часыгова // Материалы Всероссийской научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспектива – 2002». – Нальчик. – 2002. – С. 193-194.

67. Заявка 102004002523 (Германия), МПК7 C09D5/32, 2005 г.

68. Заявка 1505049 (ЕПВ), МПК7 C07C41/56, 1999 г.

69. Темираев, К. Б. Поликонденсационные блок-сополимеры / К. Б. Темираев // 18 Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – Москва. Тезисы докладов. Т. 2. Химия полимеров. Наноструктуры и нанотехнологии. – М.: Граница. – 2007. – С. 547.

70. Meng, Y. Z. Facile synthesis of high molecular weightaromatic polyformals containing phthalazi none moiety / Y. Z. Meng, S. C. Tjong, S. J. Wang, A. S. Hay // *J. Polym. Sci. A.* – 2002. 40, № 10, – С. 1441-1448.

71. Li, Xiuhua. Синтез высокомолекулярного фторсодержащего полиформалья, содержащего звенья фталазинона. High-molecular-weight fluorinated aromatic polyformal containing a phthalazinone moiety / Li Xiuhua, Hay Allan S. // J. Polym. Sci. A. – 2007. 45, № 5, – С. 975-979.

72. Yang, Yu. Синтез и свойства частично фторированных полимеров: поли[бис(2,2-дифторвинил)формаль], поли[бис(2,2-дифторвинил)дифтор-формаль] и поли[бис(1-дейтерий-2,2-дифторвинил)-дифторформаль]. Synthesis and properties of partially fluorinated amorphous ring containing polymers: poly[bis(2,2-difluorovinyl)formal], poly[bis(1-deuterio-2,2-difluorovinyl) difluoroformal] / Yang Yu, Mikes Frantisek, Koike Yasuhiro, Okamoto Yoshiyuki // Macromolecules. – 2004. 37. № 21, – С. 7918-7923.

73. Заявка 10333928 (Германия), МПК7 C08G85/40, 2005 г.

74. Заявка 10333927 (Германия), МПК7 B32B27/08, 2005 г.

75. Заявка 10339357 (Германия), МПК7 C08G65/38, 2005 г.

76. Заявка 102004054498 (Германия), МПК7 C08L69/00, C08L29/14, 2006 г.

77. Мусаев, Ю. И. Термостойкие композиции полибутилентерефталата с полиформальоксиматами / Ю. И. Мусаев, Э. Б. Мусаева, В. А. Квашин, М. А. Микитаев, Р. Б. Фотов // Материалы 2 Всероссийской научно - практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы». – Нальчик. – 2005. – С. 182-185.

78. Халикова, Г. Р. Свойства вулканизатов на основе тиоколов с концевыми гидроксильными группами / Г. Р. Халикова, Н. П. Павельева, Ф. М. Палютин, Я. Д. Самуилов // Изв. вузов. Химия и хим. технол.. – 2006. 49, № 4, – С. 98-100, 134.

79. Халикова, Г. Р. Свойства вулканизатов на основе тиоколов с концевыми гидроксильными группами / Г. Р. Халикова, Н. П. Павельева, Ф. М. Палютин, Я. Д. Самуилов // Тезисы докладов Научно-практических конференций «Инновационные технологии в производстве СК, шин и РТИ: материалы, оборудование, изделия» и «Переработка и восстановление изношенных шин: экологическая безопасность и ресурсосбережение», проходившей в рамках 9 Международной специализированной выставки «ШИНЫ, РТИ и КАУЧУКИ-2006» – Москва. – 2006. – С. 49-50.

80. Пат. 4374974 (США), – РЖХим., 22С522П, 1983 г.

81. Пат. 2223977 (Россия), МПК7 C08G65/40, 2005 г.

82. Заявка 200212 5309/04 (Россия), МПК7 C08G65/40, 2004 г.

83. Пат. 4340696 (США), – РЖХим., 8С589П, 1983 г.

84. Заявка 62 – 240320 (Япония), – РЖХим., 19С539П, 1988 г.

85. Пат. 4254252 (США), – РЖХим., 19С356П, 1981 г.
86. Пат. 4310654 (США), – РЖХим., 20С467П, 1982 г.
87. Заявка 60-108427 (Япония), – РЖХим., 9С482П, 1986 г.
88. Заявка 3-237130 (Япония), – РЖХим., 18С209П, 1993 г.
89. Заявка 2-91121 (Япония), – РЖХим., 5С489П, 1991 г.
90. Заявка 63191828 (Япония), – РЖХим., 17С393П, 1989 г.
91. Пат. 6462116 (США), МПК7 С08К5/36, 2002 г.
92. Кярова, Г. Н. Синтез и свойства ароматических полиэфиров / Г. Н. Кярова, О. Р. Ашибокова, А. Г. Часыгова, К. Б. Темираев, Г. Б. Шустов, А. К. Микитаев // Вести Кабардино-Балкарского госуниверситета. Серия Хим. н.. – 2003. № 5, – С. 126-131.
93. Хасбулатова, З. С. Ароматические полиформали / З. С. Хасбулатова, Л. А. Асуева, М. А. Насурова, Г. Б. Шустов, А. К. Микитаев // Пласт. массы. – Москва. 2008. № 8, – С. 31-34.
94. Хасбулатова, З. С. Ароматические полиформальтерeftалоилди(*n*-оксibenзоаты) / З. С. Хасбулатова, Г. Б. Шустов, А. К. Микитаев // «Высокомолекулярные соединения». – Москва. 2010. Б. Т. 52. № 4, – С. 702-705.
95. Khasbulatova Z.S. Aromatic Poly[formal-co-terephthaloyl-di(p-oxybenzoate)]s. / Z.S.Khasbulatova G.B. Shustov A.K.Mikitaev // «Polymer Siense».Ser.B. Vol. 52. Nos.3-4.- New York. 2010 - pp. 231-234.
96. Khasbulatova Z.S G, Shustov Electronic publication of your article «Aromatic Poly[formal-co-terephthaloyl-di(p-oxybenzoate)]s» / Z.S.Khasbulatova G.B. Shustov A.K.Mikitaev //Springer Heidelberg (Германия), Springer .- New York (USA).2010.
97. Гуль, В. Е. Прочность полимеров / В. Е. Гуль. – М.: Химия. – 1964, – С. 42.
98. Бартенев, Г. М. Курс физики полимеров / Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленов – Л.: Химия. – 1976, – 288 с.
99. Сажин, Б. И. Электрические свойства полимеров / Б. И. Сажин, А. М. Лобанов, О. С. Романовская. – Л.: Химия. – 1977. – 192 с.
100. Асеева, Р. М. Горение полимерных материалов / Р. М. Асеева, Г. Е. Заиков. – М. Наука. – 1981.
101. Тищенко, А. М. Методы синтеза бромфенолов и их производных антипиренов для полимерных материалов /А. М. Тищенко, Л. К. Попов, Б. Н. Горбунов. – М.: НИИТЭХим. – 1982.

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	3
ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	7
1.1. Ароматические полиэфирформали	7
ГЛАВА 2. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АРОМАТИЧЕСКИХ ОЛИГОЭФИРОВ	21
ГЛАВА 3. СИНТЕЗ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРФОРМАЛЕЙ	24
ГЛАВА 4. СВОЙСТВА АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРФОРМАЛЕЙ	30
4.1. Растворимость и химическая стойкость	30
4.2. Термические свойства полиэфиров	34
4.3. Деформационно-прочностные свойства	38
4.4. Диэлектрические свойства	41
4.5. Огнестойкость	46
ЛИТЕРАТУРА	49

НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ

Хасбулатова Зинаида Сайдаевна

АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИЭФИРФОРМАЛИ.
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

Формат 60x84 1/16. Гарнитура таймс. Бумага офсетная.
Тир. 300 экз.*ИП «Султанбегова Х.С.», Махачкала, ул. М.Гаджиева, 34.