

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«КАБАРДИНО-БАЛКАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМ. Х.М. БЕРБЕКОВА»

*На правах рукописи*

**БАЙКАЗИЕВ АРТУР ЭЛЬДАРОВИЧ**

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

Специальность 02.00.06 – высокомолекулярные соединения

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
заслуженный деятель науки КБР,  
доктор химических наук, профессор  
**Мусаев Юрий Исрафилович**

Нальчик 2021

## ПЕРЕЧЕНЬ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

4,4'-ДА <sub>ц</sub> ДФО	4,4'-диацетилдифенилоксид
MeOH	гидроксид щелочного металла
N-МП	N-метилпирролидон
АДПР	апротонный диполярный растворитель
БсП	блок-сополимер
БсПФЭСКО	блок-сополифениленэфирсульфонкетоксимат
БсПФЭСО	блок-сополифениленэфирсульфоноксимат
4,4'-ДГДФС	4,4'-дигидроксидифенилсульфон
ДКО 4,4'-ДА <sub>ц</sub> ДФО	дикетоксим 4,4'-диацетилдифенилоксида
ДМАА	N,N-диметилацетамид
ДМСО	диметилсульфоксид
ДМФА	N,N-диметилформаид
ДСК	дифференциально сканирующая калориметрия
ДТГ	дифференциально-термическая гравиметрия
4,4'-ДФДФК	4,4'-дифтордифенилкетон
4,4'-ДФДФС	4,4'-дифтордифенилсульфон
ДФС	дифенилсульфон
ДФЭ	дифениловый эфир
4,4'-ДХДФК	4,4'-дихлордифенилкетон
4,4'-ДХДФС	4,4'-дихлордифенилсульфон
ДХЭ	1,2-дихлорэтан
E <sub>изг</sub>	модуль упругости при изгибе
ИС	изопропиловый спирт
ММТ	монтмориллонит
МХ	метиленхлорид
ПМР	протонно-магнитный резонанс
ПТР	показатель текучести расплава
ПЭК	полиэфиркетон

ПЭС	полиэфирсульфон
СЭМ	сканирующая электронная микроскопия
ТГА	термогравиметрический анализ
$T_{н.д.}$	температура начала деструкции
$T_{пл}$	температура плавления
$T_c$	температура стеклования
ЧАС	четвертичные аммониевые соли
ЭС	этиловый спирт

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b>	6
<b>ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР</b>	14
1.1 Синтез ароматических полиэфирсульфонов и полиэфиркетонов	18
1.2 Синтез сополиэфирсульфонов и сополиэфиркетонов	30
1.3 Общая характеристика монтмориллонитовых глин	35
1.3.1 Методы очистки и активации монтмориллонита	37
1.3.2 Типы и методы получения слоистосиликатных композитов	40
1.4 Выводы к обзору литературы	45
<b>ГЛАВА 2. ЭКМПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ</b>	46
2.1 Синтез и очистка исходных веществ	46
2.2 Синтез дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилового эфира (ДКО 4,4'- ДАцДФЭ)	49
2.3 Синтез блоков (n=5) с функциональными группами нуклеофильной и электрофильной природы	50
2.3.1 Синтез дикетоксиматного блока с n=5 на основе ДКО 4,4'- ДАцДФЭ, 4,4'-дихлордифенилкетона и 4,4'-дифтордифенилкетона	50
2.3.2 Синтез дикетоксиматного блока с n=5 на основе ДКО 4,4'- ДАцДФЭ, 4,4'-дихлордифенилсульфона и 4,4'- дифтордифенилсульфона	52
2.3.3 Синтез дигалогенсодержащего блока с n=5 на основе ДКО 4,4'- ДАцДФЭ, 4,4'-дихлордифенилсульфона и 4,4'- дифтордифенилсульфона	53
2.3.4 Синтез дигалогенсодержащего блока с n=5 на основе ДКО 4,4'- ДАцДФЭ, 4,4'-дихлордифенилкетона и 4,4'-дифтордифенилкетона	54
2.3.5 Синтез дигалогенсодержащего блока с n=5 на основе 4,4'- дигидроксидифенилсульфона, 4,4'-дихлордифенилкетона и 4,4'- дифтордифенилкетона	55
2.4 Синтез блок-сополиэфиров	56
2.4.1 Синтез блок-сополиэфирсульфоноксимата	56

2.4.2 Синтез блок-сополиэфирсульфонкетонксимата	57
2.5 Получение бентонита-Э электрохимическим способом из нативной глины после её отмучивания	58
2.5.1 Подготовка нативной глины к процессу получения бентонита-Э	58
2.5.2 Подготовка электродов к работе	59
2.5.3 Выделение монтмориллонитовой фракции (бентонита-Э) электрохимическим способом	60
2.6 Приготовление полимерных композиций на основе Radel R, бентонита-Э и блок-сополимеров БсПФЭСО и БсПФЭСКО	62
2.7 Методики инструментальных исследований синтезированных мономеров, полимеров и композиций	63
<b>ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ</b>	<b>70</b>
3.1 Синтез дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилового эфира	71
3.2 Синтез блоков (n=5) нуклеофильной и электрофильной природы	74
3.3 Синтез и свойства блок-сополиэфиров	81
3.4 Свойства наноразмерного унимодального бентонита-Э, полученного электрохимическим методом	87
3.5 Модификация промышленного полифениленэфирсульфона новыми блок-сополимерами, содержащими оксиматные группы, и бентонитом-Э	96
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b>	<b>102</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ</b>	<b>104</b>

## ВВЕДЕНИЕ

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

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

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

целенаправленно меняются эксплуатационные характеристики.

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

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

**Объектом** исследований являются процессы синтеза простых ароматических блок-сополиэфиров различного химического строения, содержащих в своей структуре разнообразные сочетания мостиковых групп между ароматическими ядрами, включая кетоксиматные фрагменты –  $C(CH_3)=N-O-$ , и модификация ими промышленных органических полимеров подобной структуры, а также разработка на их основе слоистосиликатных нанокompозитов.

**Предмет** исследований – синтез новых полимер-образующих соединений различной структуры с электрофильными и нуклеофильными функциональными группами на основе 4,4'- дихлордифенилсульфона, 4,4'- дифтордифенилсульфона, 4,4'- дихлордифенилкетона, 4,4'- дифтордифенилкетона, 4,4'- дигидроксидифенилсульфона, дикетоксима 4,4'- диацетилдифенилового эфира, а также ароматических простых блок-сополиэфиров на основе синтезированных мономеров, содержащих кетоксиматные фрагменты ( $C(CH_3)=N-O-$ ); разработка методики получения

наноразмерного, унимодального бентонита-Э с содержанием монтмориллонита (ММТ) 75-80% путем электрохимической обработки бентонитовой глины месторождения Герпегеж (Россия, КБР) (ММТ 50%) и его органомодифицированной формы, исключая стадию перевода ММТ в натриевый; получение и исследование различных составов новых полимерных композиционных материалов на базе промышленных полимерных матриц неорганической и органической природы.

### **Цель работы:**

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

### **Задачи:**

- синтезировать мономеры различной структуры и блок-сополимеры на их основе, сочетающие в своем составе простую эфирную связь, кето-, сульфоновую и оксиматную группировки;
- исходя из  $S_N2_{Ar}$  механизма высокотемпературной неравновесной поликонденсации, выявить условия и разработать оптимальную методику синтеза ароматических мономерных блоков различного химического строения и блок-сополимерных структур гетероариленов;



- изучить физико-химические и термические свойства синтезированных мономерных и блок-сополимерных соединений;
- из нативной глины месторождения Герпегеж (Россия, КБР) выделить образцы монтмориллонит-содержащих фракций традиционным методом «отмучивания» и электрохимическим способом (унимодалный бентонит-Э);
- исследовать состав полученных образцов с помощью современных физико-химических методов анализа (ИК-спектроскопия, рентгенография), получить необходимые результаты химического и лазерного дифракционного анализов, включающего наноразмерную область, на приборах: «Сканирующий электронный микроскоп Tescan VEGA3LMH с EDX микрозондом для химического анализа» и Fritsch Analysette-22 Nanotech;
- получить полимерные органо-неорганические нанокомпозиты с использованием органомодифицированного бентонита-Э и исследовать их физико-химические свойства;
- изучить и сравнить ряд технологических и эксплуатационных свойств образцов промышленного полиэфирсульфона (марки Radel R), модифицированного нами органо-неорганическим нанокомпозитом и синтезированным универсальным модификатором блок-сополиэфирсульфонкетонксиматом.

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

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

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

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

(0,5-5 %) дает возможность получить слоистосиликатные композиты с улучшенными техническими и эксплуатационными свойствами.

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

**Методология и методы исследования.** Препаративный синтез новых ароматических мономерных блоков и блок-сополимерных структур на их основе осуществлялся при повышенных температурах реакциями нуклеофильной неравновесной (поли)конденсации с учетом особенностей механизма  $SN_{2A}$ . Структуру и свойства полученных мономерных и полимерных соединений определяли методами: элементного анализа, ИК-, ПМР-спектроскопии, ТГ, ДТГ, ДТА и ДСК. Для характеристики дисперсного состава полученного унимодального бентонита-Э с высоким содержанием монтмориллонита и низким содержанием карбонатов металлов использовался рентгенографический метод анализа на приборе «Сканирующий электронный микроскоп Tescan VEGA3LMH с EDX микрозондом для химического анализа».

#### **Положения, выносимые на защиту:**

- найденные оптимальные условия проведения (поли)конденсационных процессов позволяют в постадийно-поэтапных режимах синтезировать новые блочные (мономер)полимерные простые эфиры, содержащие в своей структуре, оксиматные, сульфоновые и кето-группы;
- полученные блочные (мономер)полимерные эфиркетонсульфоноксиматы являются перспективными материалами, которые могут применяться самостоятельно, а синтезированный универсальный блок-

сополиэфирсульфонкетонксимат (n=5) является перспективным модификатором одновременно для промышленных полиэфирсульфонов и полиэфиркетонов;

– разработанный электрохимический способ приводит к выделению из нативной глины бентонита-Э с унимодальным распределением частиц в области 0,02 до 0,55 мкм, содержащего 75-80 % монтмориллонитовой фракции с малым количеством карбонатов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и др. Me.

#### **Апробация работы.**

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

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

**Публикации.** По материалам диссертации опубликована 15 работ, из них 5 в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России; в наукометрических базах данных Web of Science и Scopus зарегистрировано 4 публикаций.

**Структура и объем работы.** Диссертация изложена на 125 страницах,

содержит 34 рисунка, 13 таблиц, список литературы, включающий 201 библиографическую ссылку.

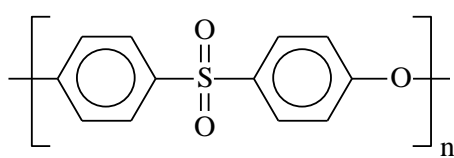
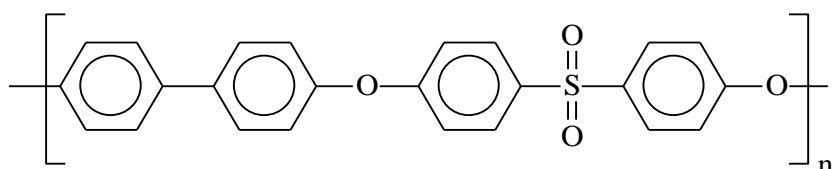
Автор выражает глубокую признательность почётному работнику ВПО РФ, доценту КБГУ Мусаевой Э.Б. и сотрудникам НОЦ «Полимеры и композиты» КБГУ за участие в совместных исследованиях и публикациях.

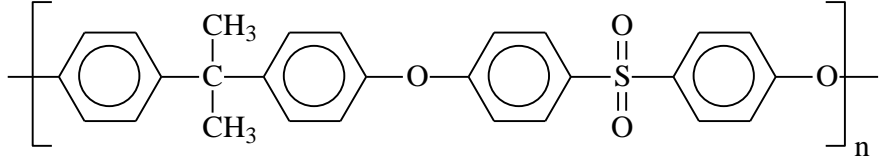
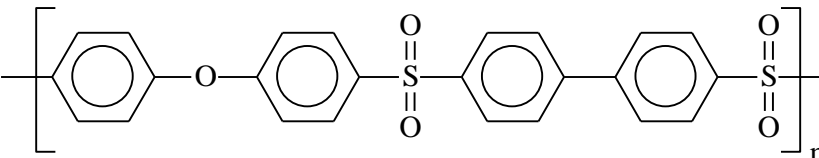
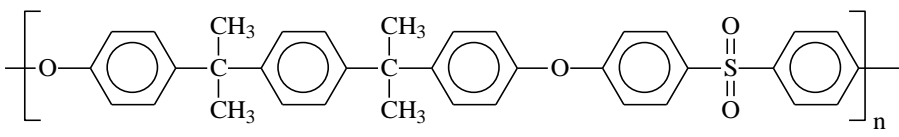
## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

**Полиэфирсульфоны.** К концу прошлого столетия окончательно сформировалось наиболее плодотворное направление исследований в области высокомолекулярных соединений с целью создания полимерных материалов, способных сохранять физико-механические свойства при длительном воздействии повышенных температур. Это направление заключается в синтезе высококачественных ароматических простых полиэфиров, среди которых полисульфоны нашли широкое применение в качестве конструкционного материала [1-3].

В настоящее время ПЭС различного химического строения выпускаются рядом зарубежных производителей: Victrex SPR (Великобритания), BASF (Германия), Amoco (США), LNP (США), Uniroyal (США), Union Carbide (США), Sumitomo Bakelite, Sumitomo Kagaku (Япония), ICI (Англия), Solvay (Бельгия). В России в промышленных масштабах ПСФ не выпускают, однако, имеются разработки научно-исследовательского института полимерных материалов (НИИПИМ), института элементоорганических соединений (ИНЭОС РАН), Шевченковского завода пластмасс (г. Шевченко, Казахстан) первого поколения, аналога полисульфонов марки UDEL [4].

Таблица 1 – Промышленные марки полиэфирсульфонов

Структура	Марка	T <sub>c</sub> , °C
	Victrex PES, Ultrasone E	180
	Radel R	220

	Udel, Ultrason S	190
	Radel A	220
	Arylon	175

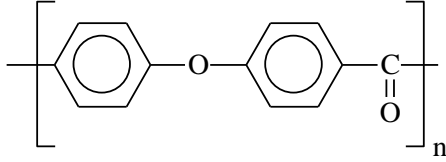
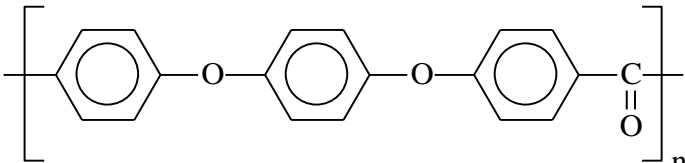
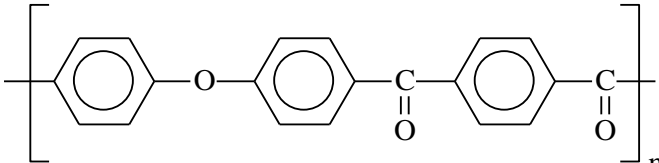
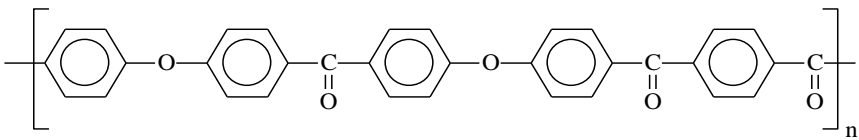
Полиэфирсульфоны относятся к классу высокопроизводительных суперконструкционных термопластов, способных длительно сохранять свои эксплуатационные характеристики на исходном уровне в температурном диапазоне от  $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $+250\text{ }^{\circ}\text{C}$ , устойчивых к воспламенению (КИ 30-40 %) и воздействию химических реагентов, характеризуются также низким водопоглощением, низкой ползучестью и малой усадкой, что способствует обеспечению высокой стабильности размеров получаемых изделий, контактирующих с продуктами пищевого назначения, а также используемых в качестве изделий для медицинской промышленности благодаря стойкости к гидролизу и биологической инертности [5-7].

**Полиэфиркетоны.** Среди суперконструкционных полимеров особое место занимают полиэфиркетоны (ПЭК), характеризующиеся высокими прочностными свойствами, способными сохранять их в условиях повышенных механических нагрузок. [8-10]. Интерес этот объясняется комплексом ценных, иногда уникальных физико-химических и механических свойств, которыми обладают эти полимеры и материалы на их основе.

Чередование в структуре ПЭК простых эфирных связей с кето-группами в различном соотношении определяет основные характеристики данного полимера. Так, чем выше концентрация эфирных групп по отношению к кето-группам, тем более гибкой становится полимерная цепь,

при этом полимер характеризуется аморфной структурой и более низкой температурой переработки (таблица 2).

Таблица 2 – Промышленные марки полиэфиркетонов

Структура	Марка	T <sub>c</sub> , °C	T <sub>пл</sub> , °C
	TECA PEEKHT (PEK), Ultrapек	180	363
	Victrex PEEK, Susta PEEK, Teca PEEK	220	334
	TECA PEEK (PEKK)	190	386
	TECA PEEKST (PEKEKK)	220	377

За рубежом некоторые представители этого класса высокомолекулярных соединений выпускаются в ряде индустриально развитых стран уже в промышленных и полупромышленных масштабах. В настоящее время ПАЭК выпускаются в больших масштабах такими компаниями, как Röchling (Германия), Gehr (Германия), Ensinger (Германия), Quadrant (Бельгия), Victrex (Великобритания), Arkema Group (Франция), Kaisheng New Materials (Китай), Solvay (Бельгия), Gharda Chemicals Ltd. (Индия) [9].

Изделия из матриц ПЭС и ПЭК используют в различных областях



промышленности в качестве [5]:

- термостойких изделий для электротехники, эксплуатирующихся под высоким напряжением;
- пленок и покрытий электронной техники, обеспечивающих высокую устойчивость к деформации и разрушению;
- конструкционных изделий и герметизации ядерных реакторов в зонах максимальной радиации. Такие изделия способны сохранять работоспособность до 200-250 °С с одновременным облучением до  $1,5 \cdot 10^{10}$  рад;
- покрытий для медицинских инструментов, способных подвергаться жестким условиям стерилизации;
- имплантатов; так, полиэфиркетоновые имплантаты нашли широкое применение в медицинской отрасли;
- ультрафильтрационных мембран и топливных элементов из полых волокон и пленок из сульфированного полисульфона. Полимерные мембраны характеризуются хорошими протонообменными и газотранспортными свойствами, что позволяет применять их в качестве газоразделительных мембран и топливных элементов. Следует также отметить большое количество научных работ [9-15], касающихся использованию полиэфирсульфонов и полиэфиркетонов в качестве мембран, что говорит об актуальности данного направления исследований.

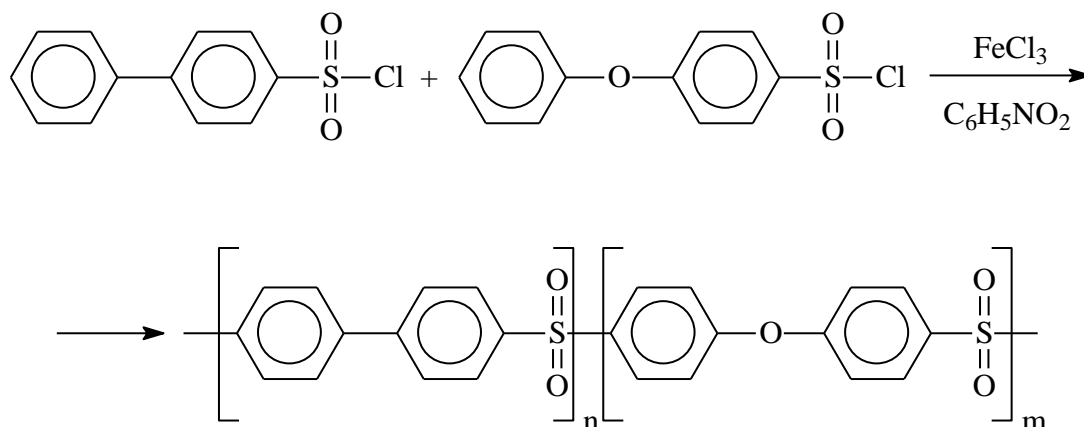
## 1.1 Синтез ароматических полиэфирсульфонов и полиэфиркетонов

Ароматические полиэфирсульфоны (ПЭС) получают поликонденсацией по реакциям нуклеофильного [11-14] и электрофильного замещения [15-18], методами силилирования [19, 20], фазового перехода [21-23] и полимеризацией с раскрытием цикла [24-28].

Основные методы синтеза ПЭС, имеющее большое практическое значение, основаны на реакциях электрофильного и нуклеофильного замещения.

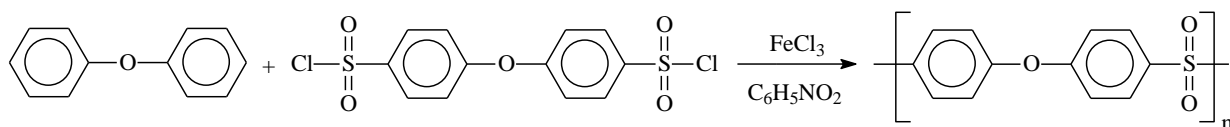
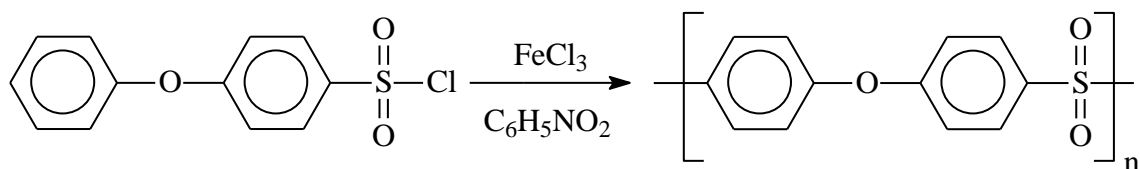
Получить ПЭС методом электрофильного замещения можно несколькими путями: гомополиконденсацией и конденсацией олигоядерных мономеров [16, 17].

Первые ПСФ были успешно получены с помощью катализируемой Фриделем-Крафтсом полимеризации феноксиарил- и феноксиарилсульфонилгалогенидов. Один из первых коммерческих ПСФ марки Astrel, полученный электрофильным методом, имел следующую структуру:



Однако производство ПЭС Astrel было прекращено в 1976 году из-за трудностей при изготовлении полимеров из расплава.

Примерно в то же время, когда был разработан полимер Astrel, были синтезированы полимеры в нитробензоле следующих структур [28]:



Полимеры с высокой молекулярной массой получали путем полисульфонирования при повышенных температурах с низкой концентрацией кислот Льюиса. Например, аренсульфонилхлориды плавно реагировали в расплаве при 120-140 °С с ароматическими соединениями в присутствии 1-5 мол. % катализатора FeCl<sub>3</sub> (или SbCl<sub>5</sub>, InCl<sub>3</sub>, железа (II) или железа (III), ацетилацетоната (ацетилацетон и др.), 2,4-пентандион) или BiCl<sub>3</sub>) с получением соответствующих сульфонов с высокими выходами в течение нескольких часов [29].

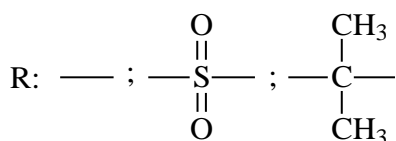
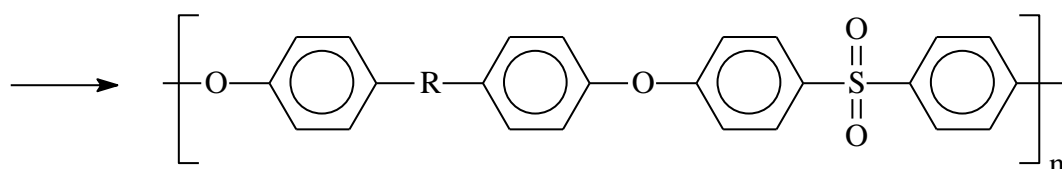
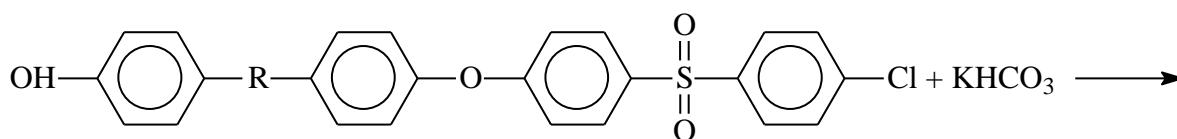
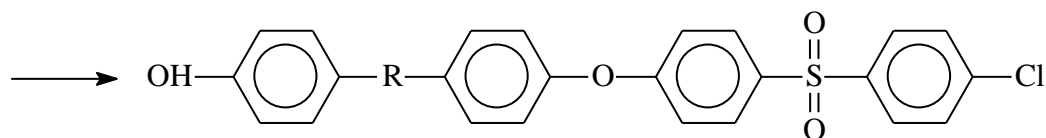
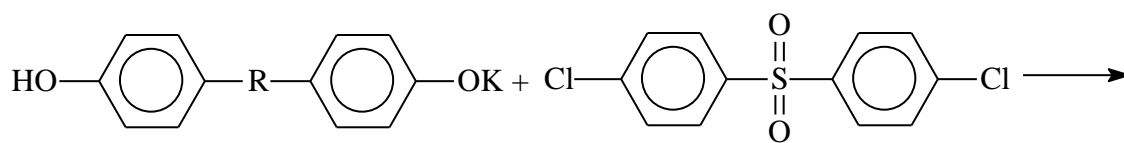
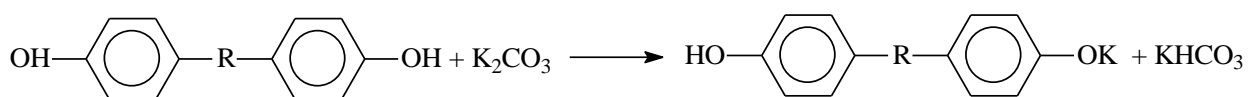
Полисульфонирование может быть проведено и в массе с последующим спеканием порошка для получения более высокомолекулярного полимера. Спекание полиэфирсульфонового порошка проводили в температурном диапазоне от 150 до 320 °С в атмосфере азота, а образующийся в ходе реакции побочный продукт - хлороводород удаляли с применением вакуума [29]. Поскольку сульфонилхлориды разлагаются при температуре выше 250 °С по радикальному механизму, был определен наилучший диапазон температур реакции от 230 до 250 °С [30]. Однако полимеры, полученные по данному механизму, являются нерастворимыми во многих полярных и неполярных растворителях вследствие протекания побочных реакций структурирования. Следовательно, полимеризация в растворе является предпочтительной, приводящей к получению растворимых полимеров с высокими значениями молекулярной массы. Однако, основным недостатком данного подхода является необходимость удаления металлогалогенных катализаторов, поскольку даже небольшие количества

остатков катализатора ухудшают термостабильность, электрические и другие свойства конечного продукта.

Самополимеризация *p*-феноксibenзолсульфонилхлорида происходит только путем замещения бензольных фрагментов, которые связаны через кислород, на бензольные фрагменты, содержащие сульфоновую группу, то есть сульфонилирование бензольных фрагментов происходит исключительно в пара-положении, что приводит к линейной и регулярной структуре полимера. В случае реакции дисульфонилихлоридов с дифениловым эфиром в реагирующих молекулах обычно присутствуют два или более активированных ароматических водорода и, таким образом, структурные нарушения могут возникать из-за возможного сульфонилирования в различных положениях бензольного кольца, дисульфонилирования на одном ароматическом ядре, а также побочных реакций, непосредственно стимулируемых катализатором Фриделя-Крафтса, что дает значительное количество разветвлений. Это на самом деле самая фундаментальная причина, почему метод нуклеофильного замещения предпочтительнее электрофильного для синтеза ПЭС [31].

Основным преимуществом поликонденсации по механизму нуклеофильного замещения является синтез ПЭС с высокой селективностью и возможностью использования в синтезе мономеров различной химической структуры как нуклеофильной, так и электрофильной природы, что позволяет получать полимеры с регулируемыми эксплуатационными характеристиками в широком диапазоне свойств.

В промышленности ароматические полиэфирсульфоны марки Udel получают высокотемпературной поликонденсацией 4,4'-дихлордифенилсульфона (ДХДФС) с натриевым/калиевым фенолятом 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана (ДОФП) в среде апротонных диполярных растворителей (АДПР) [32-37] и в присутствии щелочных катализаторов.



В качестве высокоэффективных растворителей применяют, как правило, диметилсульфоксид (ДМСО), диметилацетамид (ДМАА), N-метилпирролидон (N-МП), дифенилсульфон (ДФС). В отличие от других растворителей АДПР способны взаимодействовать с реакционными центрами обоих мономеров и влиять на скорость реакции поликонденсации при синтезе полиэфирсульфонов. Это связано, в первую очередь, с тем, что благодаря высокой диэлектрической постоянной и большому дипольному моменту АДПР сильно сольватируют катионы [38]. В качестве щелочных катализаторов для синтеза полиэфирсульфонов возможно использовать или гидроксиды, или карбонаты натрия/калия, т.к. феноляты лития, кальция и магния не растворяются в вышеуказанных растворителях.

В случае использования гидроксида натрия в качестве щелочного агента синтез полиэфирсульфонов осуществляется в несколько стадий. На

первой стадии получают фенолят натрия. На второй стадии проводят поликонденсацию дифенолята с дигалогенидароматическим соединением. Использование водных растворов гидроксида натрия, кроме двухстадийности, имеет еще другие недостатки, такие, как необходимость приготовления водного раствора щелочи, увеличение длительности отгонки избыточной воды из реакционной системы и т.д.

В случае использования карбоната калия технологическая схема процесса синтеза полисульфона значительно упрощается за счет одновременной загрузки всех исходных реагентов.

В процессе высокотемпературной поликонденсации используют инертные неполярные растворители, такие, как толуол, хлорбензол, бензол, которые образуют азеотропные смеси и способствуют удалению побочного продукта (воды) из зоны реакции [39].

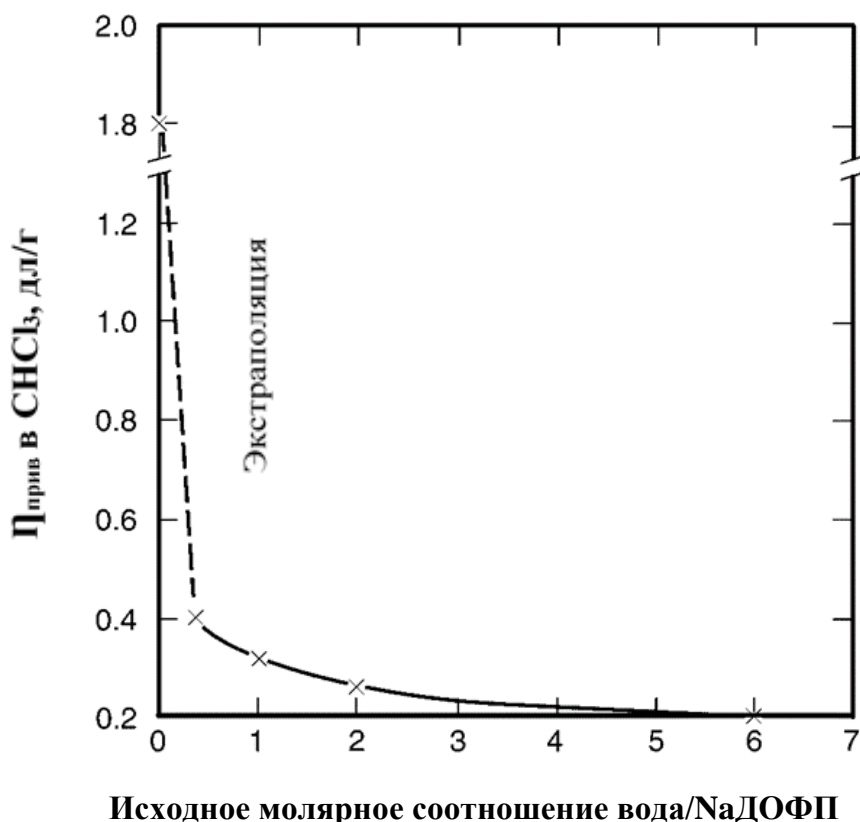


Рисунок 1 – Влияние воды на приведенную вязкость при получении полисульфона

Остатки даже небольших количеств воды в реакционной системе приврдят к значительному снижению вязкости конечного продукта (рисунок 1) [40], что обусловлено протеканием побочных реакций: гидролизу ароматического дигалогенида и натриевой/калиевой соли бисфенолов различной химической структуры.

Протекание побочных реакций способствует нарушению эквимольности исходных мономеров и заметному снижению молекулярной массы получаемого полимера (рисунок 1).

Использование в синтезе ПЭС растворов щелочей имеет такие недостатки, как точное дозирование, так как при избытке гидроксидов натрия или калия протекание побочных реакций возрастает, а при их недостатке реакция проходит не до конца. Проведении же реакции в присутствии твердых карбонатов натрия/калия имеет свои преимущества:

- возможность проведения реакции в присутствии их избытка, что связано с их плохой растворимостью в различных АДПР и невысокой реакционной способностью;
- нет необходимости готовить заранее водный раствор, при этом исключается необходимость отгона больших количеств воды в процессе поликонденсации.

Синтез ПЭС с заданным значением молекулярной массы является немаловажным фактором получения высококачественных полимерных материалов, особенно в промышленных масштабах. Наибольшую молекулярную массу ПЭС можно достичь при эквимольном соотношении исходных компонентов (рисунок 2). Однако регулировать молекулярную массу поликонденсационных полимеров можно введением в реакционную систему монофункционального соединения или же введением избытка 4,4'-дихлордифенилсульфона или же 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана для прекращения дальнейшего акта роста полимерной цепи. Как отмечают многие авторы [41] наиболее стабильные термические и физико-механические свойства проявляют полимеры с галогеновыми, либо

фенольными концевыми группами.

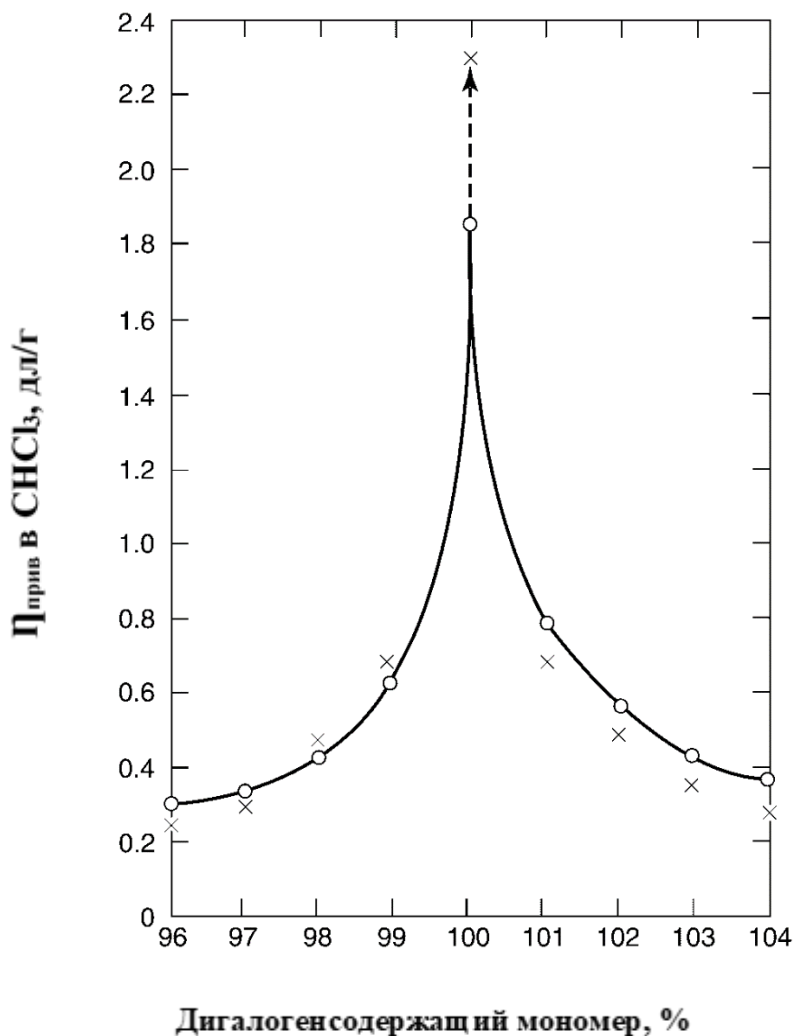


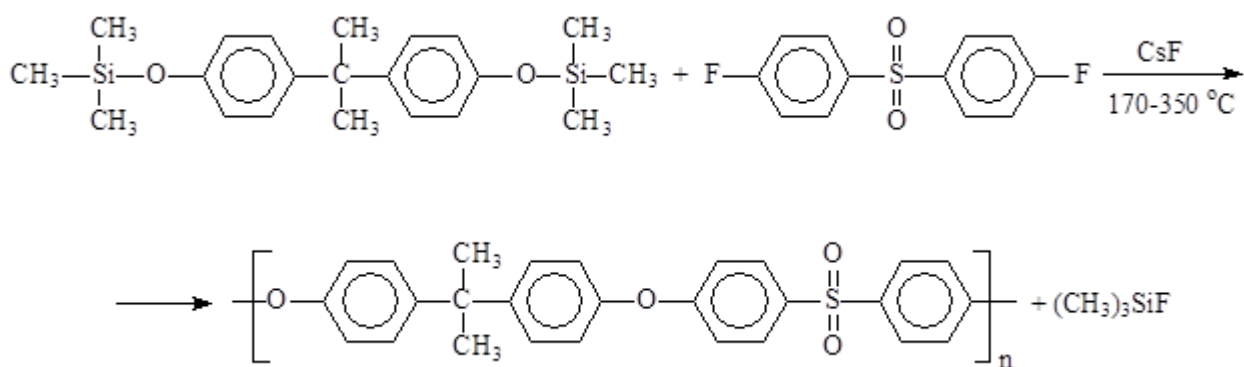
Рисунок 2 – Влияние стехиометрического дисбаланса при получении полиэфирсульфона

С момента своего появления в 1965 году межфазная каталитическая реакция (МКР) стала хорошо зарекомендовавшим себя методом в органической химии [42] для получения простых ароматических полиэфиров. В области химии полимеров подход МКР продемонстрировал свой потенциал, имея преимущество с экономической точки зрения. Синтез ПЭС при твердофазной поликонденсации проводят с применением катализаторов – солей четвертичного аммония и краун-эфиров. При проведении синтеза в таких условиях удается добиться высоких степеней конверсии за короткий промежуток времени. Четвертичные аммониевые соли, такие, как хлорид



тетрабутиламмония и цетилтриметиламмония, а также краун-эфир, включая 15-краун-5 (15-C), дибензо-18-краун-6 (DB-18-C) и дициклогексил-18-краун-6 (DC-18-C) были использованы в качестве катализаторов межфазного переноса. В большинстве сообщений [21-23, 43, 44] краун-эфирные катализаторы использовались в твердожидкостных реакционных системах бифункционального нуклеофила с бифункциональным электрофилом, а также в системах мономерных частиц, несущих оба типа функциональных групп. Полагают, что краун-эфир образует стабильные комплексы с катионами металлов и обеспечивают высокорекционные несольватированные анионы за счет увеличения диссоциации ионных пар. Катализируемая фазовым переносом реакция ароматического нуклеофильного замещения показала, что фенолят может вытеснить галоген из активированного и относительно неактивированного арилгалогенида количественно при температуре от 25 до 80 °С в течение нескольких часов. Есть несколько синтетических преимуществ, связанных с методом МКР. Так, фенолятный анион менее сольватирован в органической фазе, за счет чего скорость вытеснения повышается и менее подавляется стерическими эффектами, что приводит к исключительному образованию эфирного продукта; только водная фаза является основной, защищая галогенид и эфир от разрушения в результате гидролиза; а стехиометрические количества соли аммония не являются необходимыми.

Перспективным методом синтеза ПЭС является метод, основанный на взаимодействии бис(триметилсилилированного эфира) различных бисфенолов с 4,4'-дифтордифенилсульфоном [45, 46].



Полагается, что полимеризация инициируется атакой фторид-иона на о-триметилсилильную группу с образованием феноксидного аниона на первой стадии. После этого фенолятный анион атакует активированный фтормономер с образованием эфирной связи. Тип катализатора и концентрация имеют решающее значение для этой реакции. Температуры реакции, необходимые для этой полимеризации, варьируются в зависимости от нуклеофильности фенолятного аниона, поскольку это по существу метод полиэтерификации. Например, силилированный бисфенол А полимеризуется при 220-230 °С, в то время как силилированный бисфенол С требует 300 °С.

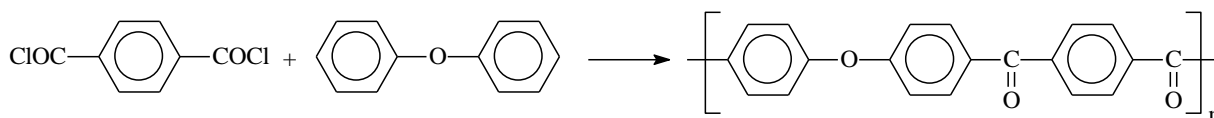
К сожалению, этот метод подходит только для фторированных мономеров, таких, как 4,4'-дифтордифенилсульфон. Использование мономеров с хлор-концевыми группами обычно дает низкомолекулярный полимер, так как 4,4'-дихлордифенилсульфон недостаточно реакционноспособен в этих условиях реакции. Однако активированные дихлор-соединения были успешно полимеризованы в N-метилпирролидоне и N,N-диметилацетамиде при использовании эквимолярного количества карбоната калия [47-52].

Таким образом, из анализа научной и научно-технической литературы можно заключить, что синтез реакцией нуклеофильного замещения является перспективным для лабораторного и промышленного получения ПЭС различного химического состава.

Также, как и ПЭС, ПЭК можно получить несколькими методами. Полиэфиркетон реакцией электрофильного замещения можно получить в присутствии кислот неорганических и Льюиса [53-59] или смеси плавиковой

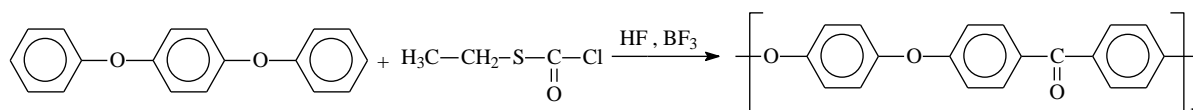
кислоты с фторидом бора [60].

На основе терефталойлхлорида и дифенилового эфира Jr. Boner был получен полиэфирэфиркетон кристаллической структуры в нитробензоле при низких температурах по следующей схеме [61]:

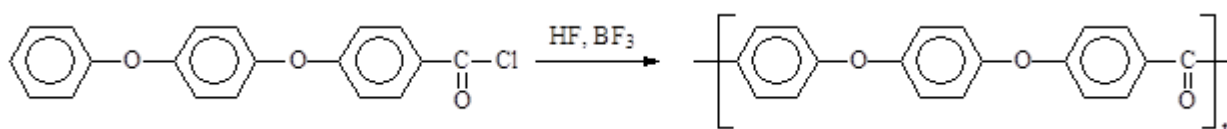


В ходе этой реакции ученым не удалось получить полимер с высокими молекулярно-массовыми характеристиками ( $\eta_{\text{прив}} = 0,13-0,18$  дл/г) [57, 58].

Позднее I. Gudman [62] заменил нитробензол на хлористый метилен, однако, как и в первом случае, не удалось добиться повышения молекулярной массы синтезируемого полимера (0,047 дл/г).



Методом гомополиконденсации возможно получить ПЭК с высокими значениями молекулярной массы и приведенной вязкости по следующей схеме [63]:



Главным недостатком получения полимеров электрофильным методом является то, что по окончании синтеза проводят декомплексирование. Декомплексирование может быть осуществлено путем обработки реакционной смеси полимеризации декомплексирующим основанием после завершения полимеризации. Декомплексное основание должно быть, по меньшей мере, таким же основным по отношению к кислоте Льюиса, как и основные группы в полимерной цепи. Такое декомплексирование следует проводить перед выделением полимера из реакционной смеси. Количество используемого декомплексного основания должно превышать общее

количество связанной (комплексной) и несвязанной кислоты Льюиса, присутствующей в реакционной смеси, и предпочтительно, по меньшей мере, в два раза больше общего количества кислоты Льюиса. Типичные декомплексирующие основания, которые могут быть использованы, включают воду, разбавленную водную соляную кислоту, диэтиловый эфир, тетрагидрофуран, триметиламин, триметиламина гидрохлорид, диметилтетраметилсульфон, бензофенон, тетраметиламмонийхлорид, изопропанол и тому подобное [64]. Замороженная вода или охлажденная разбавленная соляная кислота являются предпочтительными для использования. Однако полимер не удается полностью очистить от катализатора.

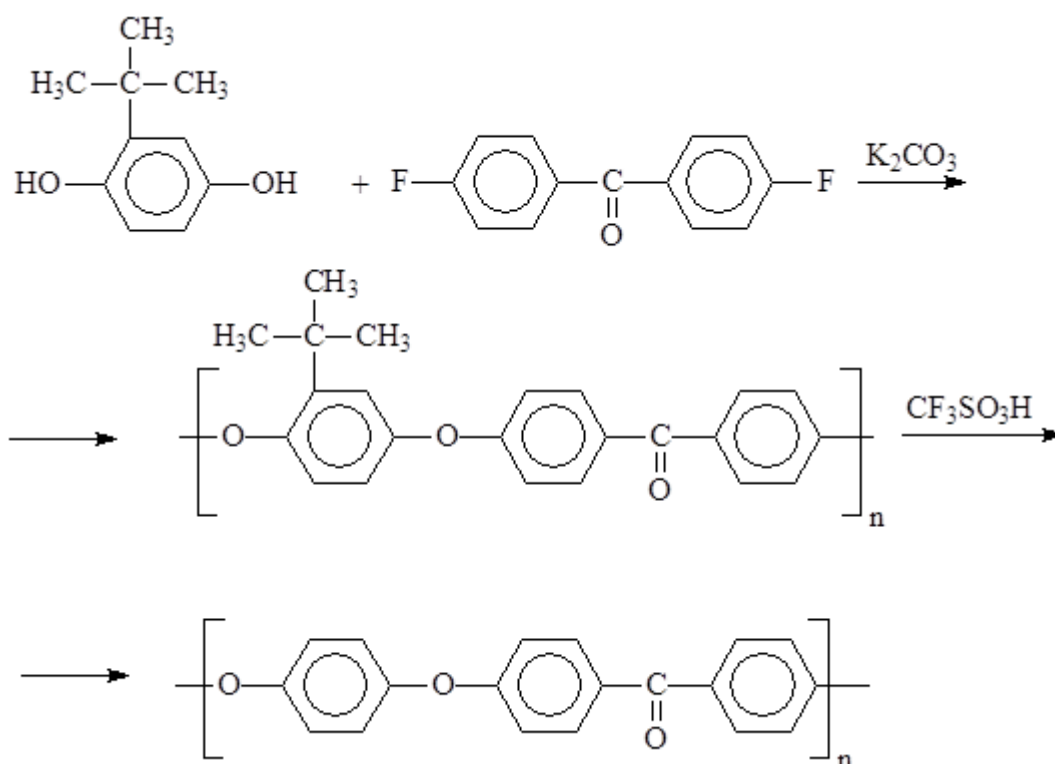
Поскольку карбонильные группы реагентов и/или продуктов образуют комплекс с трихлоридом алюминия и тем самым дезактивируют его, катализатор трихлорид алюминия обычно используют в количестве, немного превышающем один эквивалент или каждый эквивалент карбонильных групп в реакции. В связи с этим наиболее актуальной проблемой в химии поликонденсационных полимеров, синтезируемых по методу электрофильного замещения, является очистка полимера от растворителя и катализатора, поскольку данный метод предполагает использование катализаторов Фриделя-Крафтса, таких, как хлорид алюминия, хлорид сурьмы, хлорид железа, бромид алюминия, хлорид цинка и тд., которые без дополнительной стадии очистки полимера приводят к структурированию полимерной матрицы в процессе переработки. Так, при синтезе полиэфиркетонкетонов в присутствии в качестве катализатора хлорида алюминия трудность его полной очистки заключается в том, что данный катализатор плотно удерживается полимером в виде комплекса с карбонильной группой. Авторы [65, 66] для полного удаления солей металлов предлагают обрабатывать полимер декарбонилхелатирующими агентами (метилацетоацетат, ацетилацетон, этилацетоацетат, метил-4-ацетилбутират, диметилмалонат, диэтилмалонат, диметилсукцинат,

диметилмалеат, 2,3-бутандион, 2,4-пентандион, 2,3-пентандион 2,3-гександион, 2,4-гександион, 2,5-гександион, диацетат этиленгликоля, диацетамид 1,6-гексаметилендиамина) непосредственно перед переработкой из расплава. Очистку полимера от хелатирующих агентов проводят в чистом виде, либо в виде раствора в ацетоне, метаноле, циклогексаноне, метиленхлориде с последующей фильтрацией и сушкой полимера.

Высокотемпературной поликонденсацией 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана с 4,4'-дихлордифенилкетонем впервые были получены ПЭК еще в 60-х годах прошлого столетия [67]. В ходе такой реакции был получен низкомолекулярный ПЭК, очевидно, связанный с низкой реакционной способностью ароматического дихлорпроизводного. Замена 4,4'-дихлордифенилкетона его аналог – 4,4'-дифтордифенилкетон способствует получению более высокомолекулярного полимера в короткий срок синтеза (1-3 часа) в ДМСО [68]. Исследователи [69] также отметили, что выбор в качестве эффективных растворителей АДПР основывается на способности растворителя растворять как исходные мономеры, так и ди-, три-, тетрамеры, олигомеры и образующиеся в ходе поликонденсации полимеры.

Получение кристаллического ПЭК в апртонных диполярных растворителях приводит к образованию низкомолекулярных продуктов реакции за счет преждевременного осаждения полимера из реакционной смеси [70].

Для образования кристаллического ПЭК с высокими молекулярно-массовыми характеристиками при более низких температурных режимах в среде АДПР используют мономеры с боковыми объемными заместителями [71]. После окончания синтеза данные группы удаляются на отдельной стадии.



Однако, несмотря на то, что в результате синтеза образуется интересная объемная структура полиэфиркетона, способная к дальнейшему макромолекулярному дизайну, данный способ получения имеет ряд недостатков, связанных с многостадийностью синтеза, а также подбором оптимальных условий, исключающих возможность взаимодействия объемных боковых заместителей [72-73].

## 1.2 Синтез сополиэфирсульфонов и сополиэфиркетонов

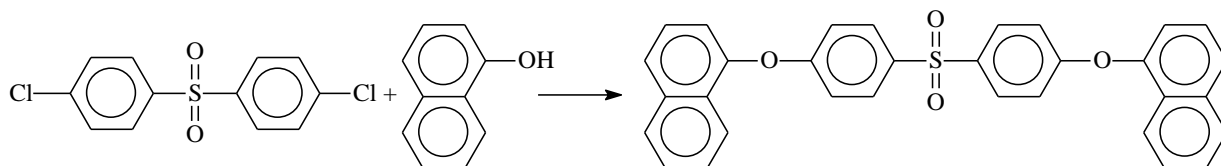
За последние 15-20 лет наблюдается повышенный интерес к синтезу сополимеров как статистического, так и блочного строения и данной тематике посвящены многие обзоры и монографии [74-85].

Различное сочетание мономерных звеньев в полимерной цепи позволяет получать новые материалы с широким диапазоном функциональных свойств.

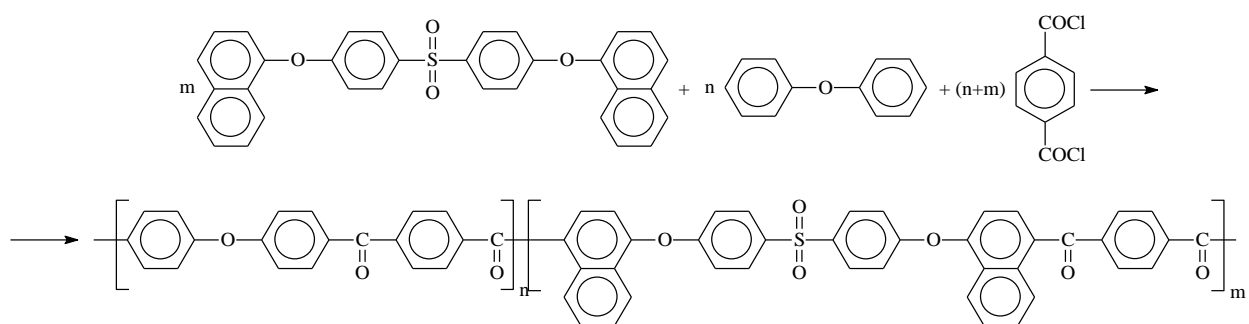
Сочетание в процессе поликонденсации сульфоновых групп с кето-группами способствует улучшению растворимости полимера в сравнении с

кристаллическим полиэфиркетонем и увеличению температуры стеклования. Сополиэфиркетонсульфоны можно синтезировать методом нуклеофильного замещения дигалогендифенилсульфона с дигидроксибензофеноном [86-93] в АДПР в присутствии безводного карбоната калия. Исследователями было выявлено, что тенденция к увеличению температуры стеклования усиливается с увеличением содержания в полимерной цепи сульфоновых групп. Исследования же термических свойств показали, что термостабильность полимеров увеличивается с увеличением числа кето-групп.

Введение наряду с кето-группами нафталиновых групп способствует не только увеличению температуры стеклования (185 °С), но и характеризуется умеренным значением температуры плавления (335 °С) [94-98], что имеет хороший потенциал для переработки из расплава. Такие сополимеры синтезируются в два этапа: на первом – методом нуклеофильного замещения получают 4,4'-бис(1-нафтокси)дифенилсульфон взаимодействием 4,4'-дихлордифенилсульфона с 1-нафтолом [99].



На втором этапе для образования высокомолекулярного полимера полученный мономер – 4,4'-бис(1-нафтокси)дифенилсульфон взаимодействует с дифениловым эфиром и терефталоилхлоридом, в широком диапазоне молярных соотношений, по реакции Фриделя-Крафтса в смеси растворителей N-метилпирролидон/дихлорэтан [99].

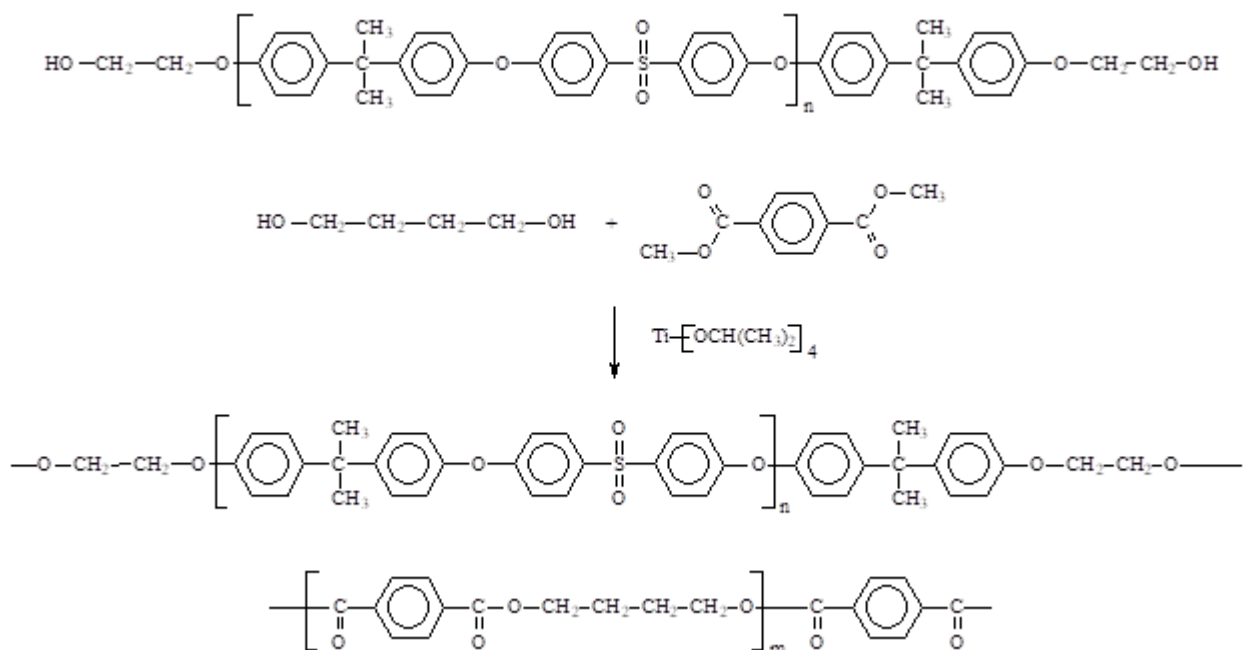


Данные сополиэфирсульфонкетоны имеют повышенные деформационно-прочностные свойства: более 100 МПа прочность и около 3 ГПа модуль упругости, относительное удлинение при разрыве 15,9 % и демонстрируют высокую термостойкость и отличную стойкость к действию органических растворителей.

Увеличение температуры стеклования и теплостойкости возможно и введением в полимерную матрицу таких кардовых фрагментов, как: 4,4'-диоксифталофенон, 9,9-бис(4-гидроксифенил)флуорен, 9,9-бис(4'-аминофенил)флуорен, и др, что позволяет использовать такие сополиэфиры при более высоких температурах эксплуатации с сохранением физико-механических свойств на исходном уровне [100-109].

Блок-сополимеры привлекают значительное внимание исследователей за свои уникальные физико-механические свойства. Блок-сополимеры состоят из нескольких полимерных цепей различной химической природы, связанных друг с другом с помощью нековалентных или ковалентных связей [110-119]. По мере совершенствования синтетических методов контролируемой полимеризации исследование многоблочных сополимеров с низкой полидисперсностью даст представление о фундаментальных основах построения более сложных структур. Сильная зависимость длины сегмента (N), параметра взаимодействия Флори-Хаггинса ( $\chi$ ), дисперсности и числа повторяющихся сегментов являются важными параметрами в конструкции микрофазно-разделенных блок-сополимеров 2, 6-9 [120].

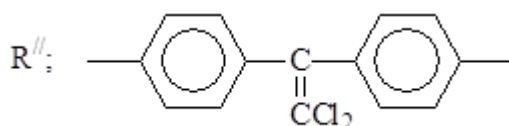
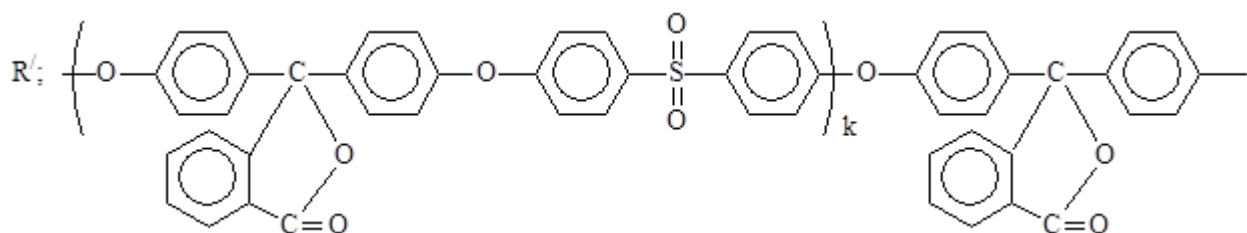
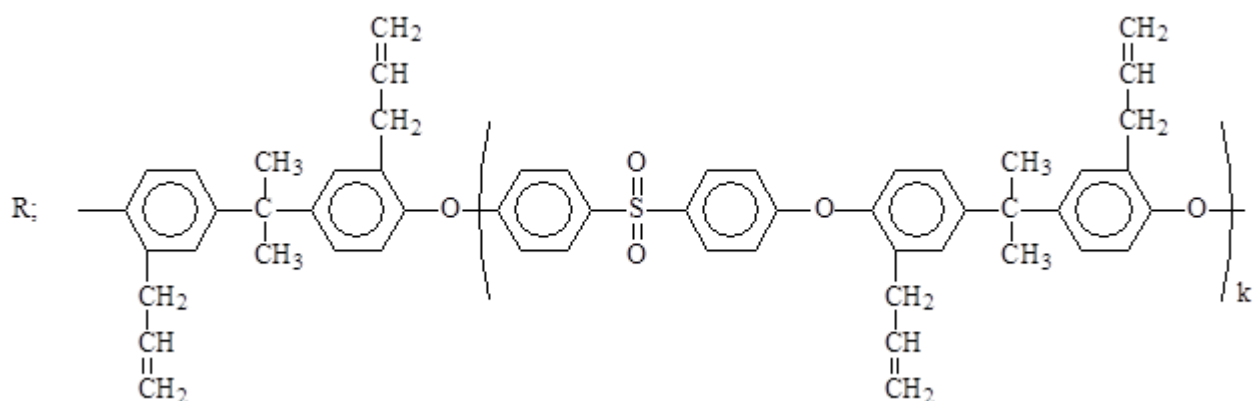
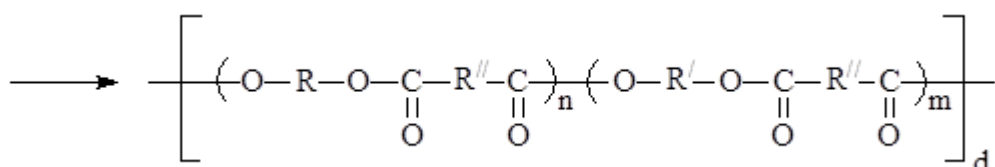
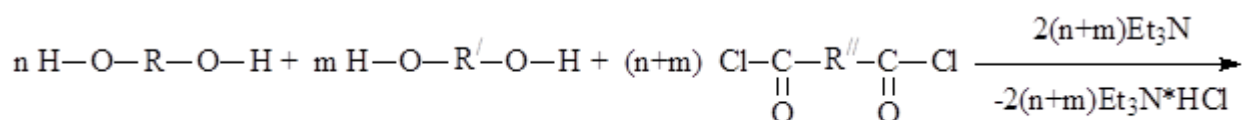




На данной схеме представлен синтез сегментированного блок-сополимера полисульфон/полибутилентерефталата переэтерификационной полимеризацией в расплаве 1,4-бутандиола и диметилтерефталата. Так как поликонденсация протекает в отсутствие растворителей, то решающее значение имеет растворимость полисульфонового блока в исходных мономерах. Авторы отмечают, что низкомолекулярные мономеры способствовали сольватации олигосульфона, обеспечивая гомогенность реакционной смеси. Начало деструкции синтезированных блок-сополимеров лежит выше 350 °С. При наличии в структуре синтезированных блоков меньше 50 масс. % ОСФ наблюдается температура плавления, равная температуре плавления чистого полибутилентерефталата, дальнейшее увеличение блоков ОСФ приводит к увеличению температуры стеклования в соответствии с теоретическим соотношением Фокса для статистических сополимеров [121, 122].

Несмотря на то, что в полиэфирсульфонах наличие в структуре полимера простых эфирных связей придает гибкость полимерной цепи, а наличие сульфоновой группы способствует высокой стойкости к окислению, все же некоторые ПЭСФ характеризуются недостаточной тепло- и огнестойкостью. В связи с этим авторы [123] синтезировали с различной

степенью поликонденсации ненасыщенные аллилсодержащие олигосульфоны и блок-сополисульфонарилаты на их основе, обладающие высокими термическими и механическими свойствами. Синтез ненасыщенных олигосульфонов проводили по механизму нуклеофильного замещения, в то время как синтез блок-сополисульфонарилатов осуществляли акцепторно-каталитической поликонденсацией в присутствии триэтиламина в качестве катализатора.



где n, m, d – статистические величины, k = 1, 5, 10.

Синтезированные по приведенной схеме блок-сополисульфонарилаты обладают высокой прочностью (103 МПа), термо- ( $T_{2\%} = 390$  °С) и огнестойкостью (КИ = 40 %) и могут найти применение в различных

областях техники в качестве конструкционных и пленочных материалов [123].

Таким образом, исходя из научной литературы по синтезу сополиэфирсульфонов и сополиэфиркетонов статистического и блочного строения можно заключить, что методы их получения постоянно совершенствуются и являются весьма актуальными и перспективными для лабораторного и промышленного получения ПЭС и ПЭК различного химического строения.

### **1.3 Общая характеристика монтмориллонитовых глин**

Бентонитовые глины являются одними из многообещающих нанонаполнителей для различных классов полимеров [124-136], среди которых монтмориллонит (ММТ) - наиболее распространенный и промышленно важный минерал. Введение ММТ в полимерную матрицу способствует улучшению ее эксплуатационных характеристик, включая деформационно-прочностные, барьерные свойства и огнестойкость.

В настоящее время принимается структура ММТ минералов, основывающаяся на первоначальных положениях, предложенных в 1933 г. Гофманом, Энделлом и Вильмом, видоизмененных позднее в 1935 г. Маршалом, 1937 г. Гофманом и 1942 г. Хендриксом [137-139].

Монтмориллонит представляет собой трехслойный пакет: два слоя обращенных друг к другу кремнекислородных тетраэдров, покрытых с двух сторон слоями алюмогидроксильных октаэдров. Для кристаллической структуры ММТ с общей формулой  $Al_2[Si_4O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O$  характерно слоистое расположение катионов и анионов в кристаллической решетке (рисунок 3) [140].

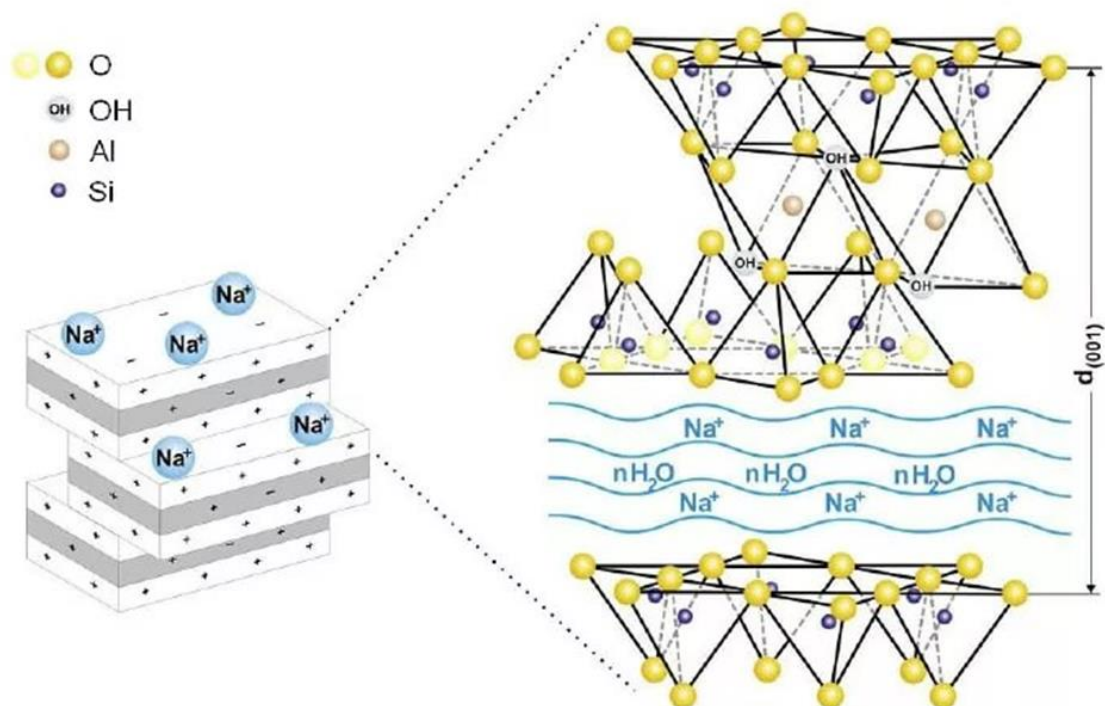


Рисунок 3 – Структура монтмориллонита

Монтмориллонитовые глины характеризуются высокой катионообменной емкостью – 60-150 мэкв/100 г. Обменные катионы монтмориллонита располагаются в межпакетном пространстве и чаще представлены ионами натрия, кальция и магния, которые замещаются на другие катионы [141-143].

Глинистые минералы в связи с разнообразием состава и структурных особенностей находят широкое применение в самых разнообразных отраслях промышленности [144-148]. Широко применяются в качестве:

- сорбентов для очистки сточных вод и продуктов пищевой промышленности;
- катализаторов химической реакции;
- антимикробных покрытий на поверхности медицинских изделий;
- наполнителей в производстве композитных материалов.

Применение ММТ в качестве полимерных наполнителей способствует улучшению целого комплекса эксплуатационных характеристик

полимерного материала. Однако, неорганический наполнитель плохо совместим с органической матрицей, в связи с чем проводят органомодификацию поверхности монтмориллонитовой глины. Модификация ММТ позволяет разрушить агломераты, которые образуются в результате слипания кристаллитов минерала, также приводит к снижению поверхностной энергии на границе фаз, способствуя более легкому продвижению полимера в галереи слоистого силиката для приобретения высокого адгезионного взаимодействия и получению композитов с улучшенными физико-механическими характеристиками [149-153].

### **1.3.1 Методы очистки и активации монтмориллонита**

Монтмориллонит является относительно недорогим, но и в тоже время эффективным наполнителем, нашедшим свое применение в самых разнообразных отраслях промышленности. Для повышения сорбционных показателей его очищают от примесей и активируют [154-161].

Очистка монтмориллонитового бентонита от примесей заключается в просеве глинистого порошка с последующим его диспергированием в водной суспензии, разделении суспензии в гидроциклоне, отделении твердой фракции от воды с использованием центрифуги, сушке полученного влажного порошка.

Для активации очищенного бентонита применяют методы термической, кислотной или солевой обработки.

Наиболее распространенным методом активации монтмориллонитовых глин является кислотная [162-169]. Обычно в качестве активаторов используют такие кислоты, как хлороводородная, серная, азотная, фосфорная и т.д (таблица 3).

Таблица 3 – Химический состав образцов монтмориллонитовой глины

Образец	Нативная глина	Обогащенная глина	Активированная 0,1М HCl глина	Активированная 1,8М HCl глина
Вещественный состав	Содержание, %			
SiO <sub>2</sub>	53,61	50,08	50,66	51,11
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,38	12,40	13,41	12,46
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,59	7,63	8,09	6,38
TiO <sub>2</sub>	1,05	1,00	1,03	0,88
Na <sub>2</sub> O	0,43	0,40	0,13	0,03
K <sub>2</sub> O	1,2	0,89	0,89	0,82
CaO	0,91	0,84	0,27	0,07
MgO	1,33	1,40	0,85	0,71
SO <sub>2</sub>	0,0749	0,015	0,015	0,04

Исходя из литературных источников [168], при кислотной активации глинистый минерал обрабатывается 20 %-ным раствором кислоты в течение нескольких часов.

При этом происходит изменение состава, а именно: находящиеся на поверхности обменные катионы щелочных и щелочноземельных металлов вытесняются катионами водорода активирующей кислоты [170, 171]. В результате кислотной активации увеличивается пористость, микрополны трансформируются в мезопоры [172]. Вымывание межслоевых ионов, таких, как Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup> происходит за счет обработки кислотами при высоких температурных режимах [173]. Исходя из этих результатов, можно сделать вывод, что монтмориллонитовые глины, содержащие большое число ионов магния, подвержены быстрому разрушению при действии кислот. Вследствие частичного разрушения структуры глинистого минерала и частичного вымывания ионов из октаэдров приводит к образованию микропор, что в свою очередь приводит к увеличению удельной поверхности.

Термическая активация монтмориллонита основана на термообработке в муфельной печи при действии высоких температур. При выдерживании глины при 300 °С в течение 24 часов наблюдаются структурные изменения в слоистом силикате. При дальнейшем увеличении температуры до 600 °С

наблюдается удаление связанной воды и снижение степени гидратации поверхности глины, что приводит и снижению сорбционной способности.

С целью увеличения пластичности и степени набухания монтмориллонита проводят активацию при действии растворов солей (хлорид натрия, карбонат натрия), в результате чего происходит замещение обменных катионов кальция на щелочные металлы [174]. Использование при активации карбонатов и гидрокарбонатов щелочных металлов не позволяет осуществить полный катионный обмен.

Основная причина перевода кальциево-магниевой формы алюмосиликата в натриевую состоит в том, что данные катионы препятствуют интеркаляции полимерных цепей в межплоскостные макрогалереи монтмориллонитовой глины.

Авторы [175-177] предлагают проводить ИК- и УФ-обработку для повышения активности монтмориллонита, так как данный метод позволяет исключить большие энергозатраты и является с экологической точки зрения эффективным методом ввиду отсутствия отходов.

Получить глинистые минеральные наполнители с высокой адсорбционной способностью и селективностью по отношению к парам и газам, высокой каталитической способностью возможно с помощью метода пилларирования (интеркалирования) Данный метод обеспечивает сохранение структуры слоя, но значительно развивает поверхность слоистого силиката за счет образования системы микро- и мезопор [178-180]. Такие материалы чаще всего используются в качестве сорбентов. Для получения пиллар-глин в качестве активаторов используют растворы соединений алюминия, хрома, железа и циркония.

Анализ литературы позволяет заключить, что наличие в монтмориллонитовом слоистом силикате значительного количества функциональных групп, способных к химическому взаимодействию, открывает широкие возможности для его модификации и направленного регулирования свойств в зависимости от цели использования.

### 1.3.2 Типы и методы получения слоистосиликатных композитов

Наиболее распространенной проблемой, которая требует решения при получении композитных материалов, является предотвращение развития агломерированных частиц и обеспечение более равномерного распределения слоистосиликатного минерала в полимерной матрице (рис. 5).

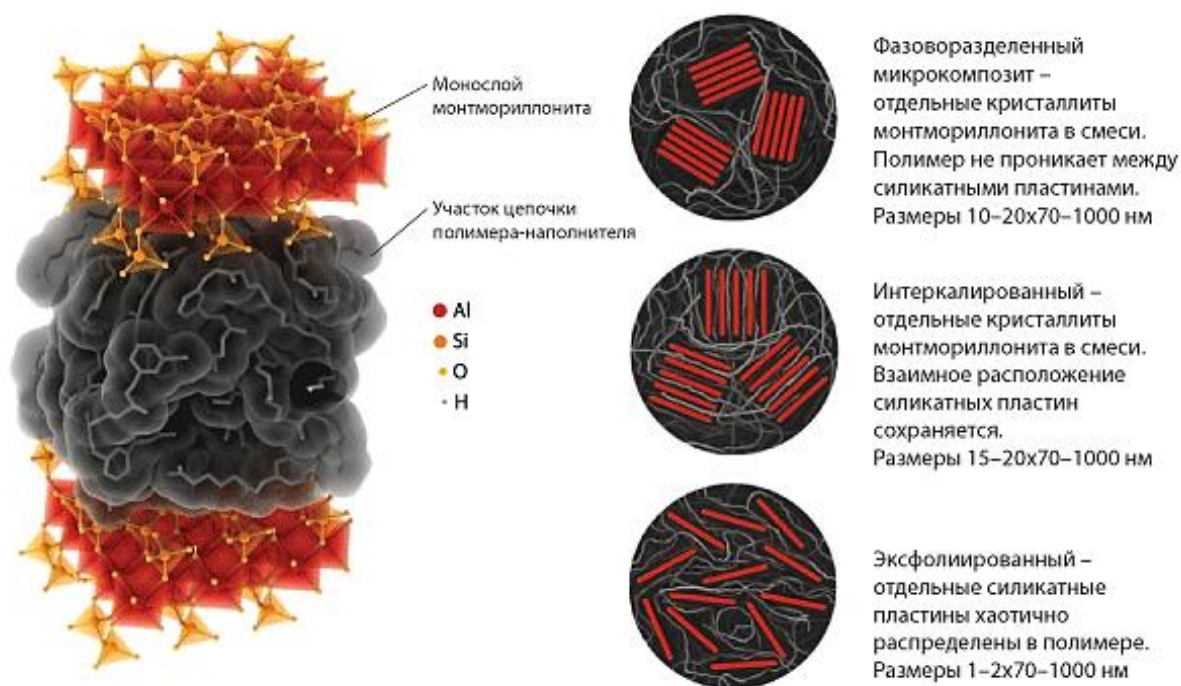


Рисунок 5 – Схематическое представление структуры слоистосиликатного нанокompозита

Реализация потенциала слоистосиликатного наполнителя в полимерной матрице возможна только в случае достижения его эксфолиации и хорошей совместимости компонентов композиционного материала.

Для улучшения совместимости органического (полимера) и неорганического (монтмориллонита) компонентов и увеличения расстояния между слоями слоистого силиката для лучшего проникновения объемной макромолекулы минеральный наполнитель функционализируют или получают органофицированный монтмориллонит.

Наиболее эффективными модификаторами монтмориллонита являются длинноалкильные четвертичные аммониевые соли [181-186]. Также



недостаточно изучен вопрос по интеркаляции полимера в межслоевом пространстве глинистого минерала. Модификация слоистого силиката способствует образованию органофильных слоев, способствующих снижению поверхностной энергии на границе раздела фаз, что способствует интеркаляции полимерных цепей в межслоевом пространстве монтмориллонитового минерала.

Применяемые в настоящее время органоидификаторы характеризуются низкими значениями термостабильности и зачастую разлагаются уже при 200 °С, что затрудняет переработку высокотемпературных полимерных матриц. С этой целью авторами [182] была изучена модификация монтмориллонитовой глины катионногенными полимерными производными четвертичных аммониевых солей: полидиаллилдиметиламмонийхлоридом, полидиметилвинилпиридинийметилсульфатом, сополимером акриламида и акриламидопропилтриметиламмоний хлорида. Методом термогравиметрического анализа выявлено, что описанные выше ПАВ выступают в качестве эффективных модификаторов поверхности глин и позволяют получить органоглины, характеризующиеся высокой термостойкостью (300 °С).

Полимерно-слоистые глинистые нанокompозиты получили много внимания в промышленности и в научных кругах, в связи с большим потенциалом и привлекают внимание исследователей из-за их уникального поведения: введение небольшого количества ММТ в полимерную матрицу (обычно менее 5 мас. %) приводит к заметному улучшению механических, термических, барьерных и т.д. свойств [187, 188].

Придание поверхности монтмориллонитовой глины оптимального баланса гидрофильно-гидрофобных свойств является несомненно важным этапом получения слоистосиликатных нанокompозитов.

Существует несколько способов введения частиц слоистого наполнителя в полимерную матрицу: во время полимеризации *in situ* и механическом

смешении с расплавом полимера. Механическое смешение полимера с монтмориллонитом является наиболее распространенным методом получения композитов.

Различные методы полимеризации *in situ*, такие, как обычные свободнорадикальная полимеризация, контролируемая радикальная полимеризация, полимеризация с раскрытием цикла, катионная, анионная, эмульсионная [188-191] нашли применение для приготовления полимер/глинистых нанокompозитов.

Впервые авторами [192] были синтезированы нанокompозиты полисульфон/монтмориллонит (ПСФ/ММТ) диспергированием нанослоев ММТ в матрице ПСФ посредством фотоиндуцированной полимеризационной сшивки методом *in situ* (рисунок 5).

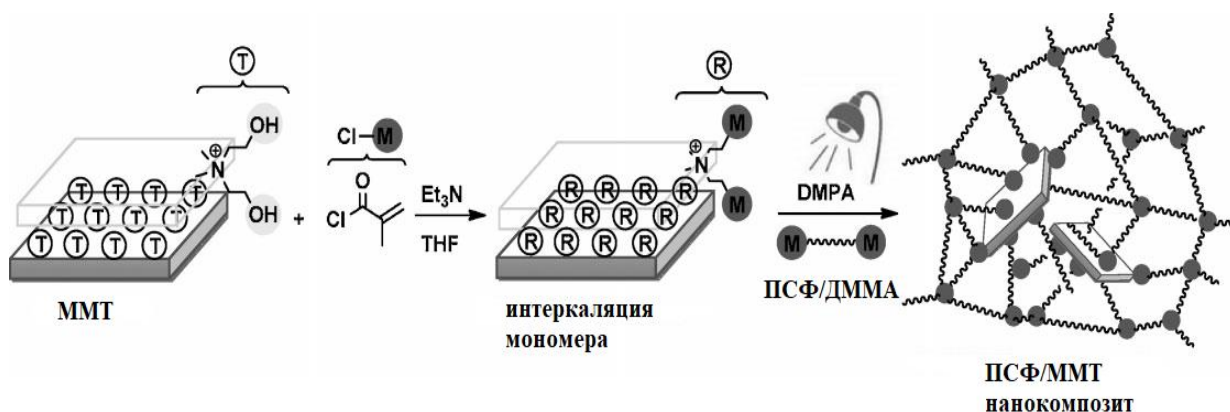


Рисунок 5 – Приготовление глинистых нанокompозитов PSU / ММТ методом фотоиницированной сшивки *in situ*

Интеркалированный функционализированный метакрилатом ММТ и макромономер диметакрилата ПСФ синтезируются путем этерификации. Фотоиндуцированное сшивание *in situ* интеркалированного мономера и макромономера ПСФ в силикатных слоях приводит к нанокompозитам, которые образуются путем индивидуального диспергирования нанослоев неорганического диоксида кремния в полимерной матрице. В процессе полимеризации, при интеркаливании полимера в межслоевое пространство ММТ образуются ковалентные связи между органической и неорганической фазой, что способствует образованию однородного слоистосиликатного

композита. По результатам ДСК и ТГА было выявлено, что синтезированные нанокompозиты характеризуются высокими значениями температуры стеклования (146 °С) и термической стабильностью ( $T_{н.д.} = 450$  °С).

Композитные материалы на основе ПЭС/ММТ, используемые в качестве топливных элементов или ультрафильтрационных мембран, можно получить методом полива из раствора [193]. При получении композита количество и размер пор может повлиять на его протонную проводимость (рисунок 6).

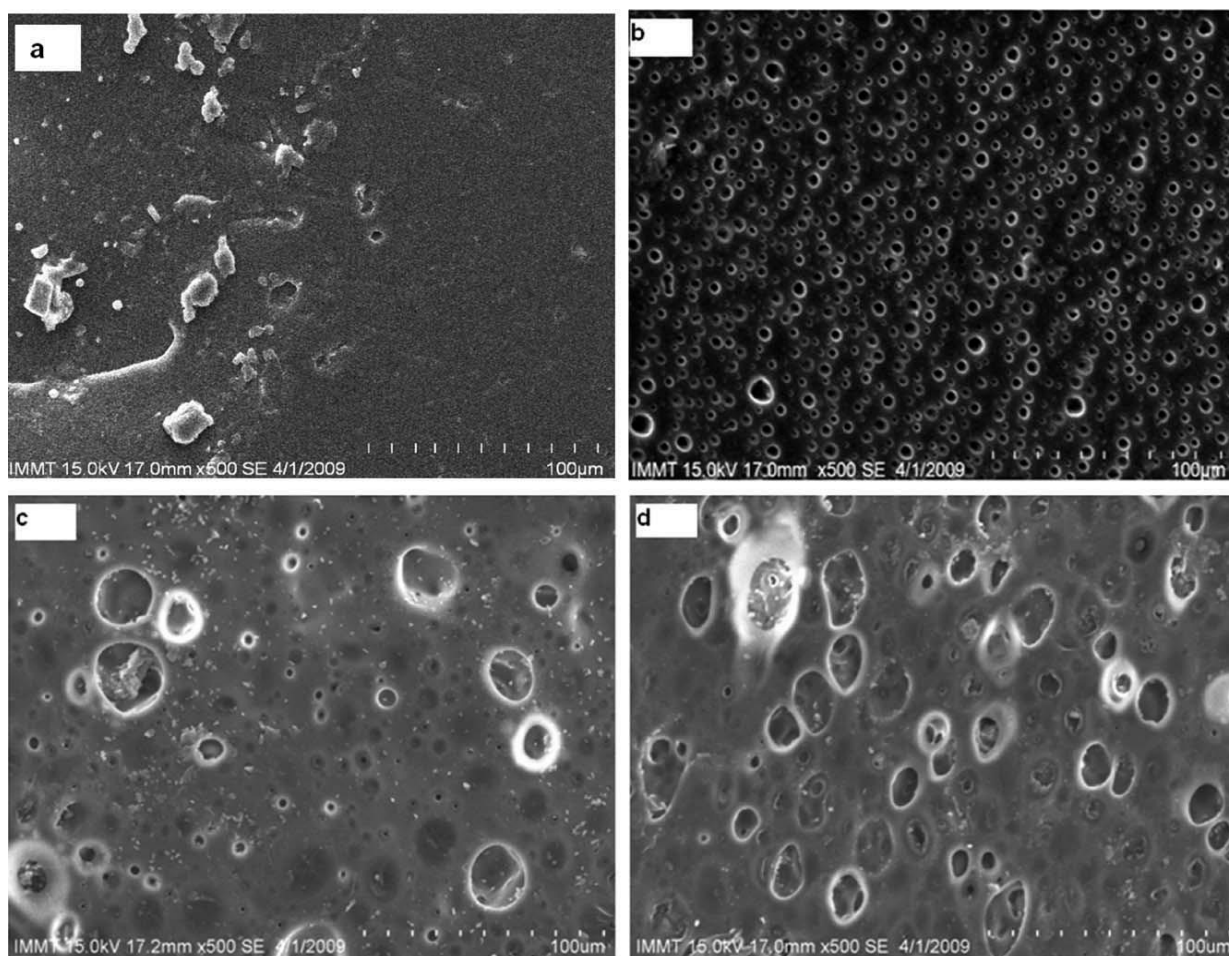


Рисунок 6 – СЭМ-микрофотографии (а) ПСФ, (б) ПСФ + 1 % ММТ (С30В), (с) ПСФ + 1 % ММТ (С93А), (d) ПСФ + 1 % NaММТ

Предварительная обработка поверхности ММТ такими модификаторами, как метилдегидрированной солью аммония (С93А) и метил-бис-2-гидроксиэтил четвертичной аммониевой солью (С30В) с дальнейшим введением в полимерную матрицу приводит к получению

мембран с низким поглощением воды; сканирующие электронные микрофотографии показали эффективное распределение наноглин и улучшенное распределение пор в нанокompозитной мембране ПСФ / ММТ (С30В) по сравнению с другими нанокompозитами; исследования проводимости показали, что ПСФ / ММТ (С93А) нанокompозиты показали лучшую проводимость в диапазоне исследуемых температур [193]. Из приведенных данных следует, что более качественному распределению неорганических частиц в полимерной матрице способствует органомодификация поверхности ММТ.

Исследования в области создания перспективных противоопухолевых средств способствовало разработке ПСФ/ММТ композитов, изготовленных методом литья из раствора при комнатной температуре с использованием хлороформа в качестве растворителя [194-196]. Химическую модификацию бентонитовой глины проводили с использованием тетрабутиламмонийхлорида и гексадецилтрибутилфосфонийбромида. При получении композита глинистый минерал расслаивается на отдельные слои в среде растворителя и полимерных цепях, которые растворяются в том же растворителе и внедряются в слои глинистого минерала. Слои глинистых минералов соединены слабыми силами Ван-дер-Ваальса и могут легко диспергироваться в растворителе из-за увеличения энтропии, вызванного их дезорганизацией. Затем полимер адсорбируется на слоях расслоившейся глинистой минеральной массы и, когда растворитель испаряется, слои вновь собираются и заполняются полимерными цепями, образуя интеркалированный нанокompозит [197-199]. Было выявлено, что мембраны из ПСФ/ММТ проявляют хорошие антибактериальные свойства против грамотрицательных (*P. aeruginosa*) и грамположительных (*S. aureus*) бактерий и обладают многообещающей противораковой активностью [200].

Таким образом, анализ литературных данных показал, что особый интерес для исследователей и переработчиков представляют полимерные нанокompозиты на основе монмориллонитового минерала.

## 1.4 Выводы к обзору литературы

Обобщая результаты, полученные в результате анализа литературы можно заключить, что:

- эффективным методом синтеза ароматических полиэфирсульфонов, полиэфиркетонов и их сополимеров как статистического, так и блочного строения является поликонденсация по механизму нуклеофильного замещения в среде высококипящих АДПР;
- как показали многочисленные исследования, синтез сополиэфирсульфонов различного химического строения и регулирование их свойств в широком диапазоне позволяет расширить сферы применения в различных отраслях промышленности;
- характерные монтмориллонитовым минералам специфические свойства обусловлены строением их кристаллической решетки и наличием на поверхности обменных катионов, что открывает возможности их модификации для обеспечения совмещения с полимерной матрицей.

Несмотря на большое количество работ в области синтеза ароматических полиэфирсульфонов, полиэфиркетонов и сополимеров на их основе, а также слоистосиликатных нанокомпозитов, выявлено, что объекты исследования настоящей работы, а именно, синтез простых ароматических блок-сополиэфиров различного химического строения, содержащих в своей структуре разнообразные сочетания мостиковых групп между ароматическими ядрами, включая кетоксиматные фрагменты –  $C(CH_3)=N-O-$ , и модификация ими промышленных органических полимеров подобной структуры, а также разработка органо-алюмосиликатных нанокомпозитов на их основе, являются малоизученными, что обуславливает актуальность настоящей работы.

## Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Данная глава включает основные объекты исследования и их характеристики. Учитывая то, что объектом исследований данной работы являются процессы синтеза (со)полигетероариленов, получаемых реакциями неравновесной (со)поликонденсации при повышенных температурах, отметим, что для данных классов полимеров и блок-сополимеров нам необходимо было учитывать следующие факторы, определяющие условия их синтеза:

- *химическое строение исходных мономеров;*
- *концентрацию и соотношение реагирующих веществ;*
- *температурные режимы при проведении всех этапов процесса поликонденсации;*
- *отсутствие или наличие характерных побочных реакций, а, следовательно, степень чистоты исходных, промежуточных и конечных соединений;*
- *длительность процессов, которая в ряде случаев обусловлена природой растворителя, наличием или отсутствием катализатора переносчика фаз.*

Т.к. предмет наших исследований – синтез новых структур полимер-образующих мономеров различного блочного химического строения, большое внимание нами было уделено методикам их синтеза. Приведены и охарактеризованы методы исследования, использованные в работе для изучения структуры, физико-химических и других свойств разработанных материалов.

### 2.1 Синтез и очистка исходных мономеров и растворителей

Степень чистоты используемых в работе мономеров и растворителей проверяли по значениям температуры плавления и показателя преломления.

**4,4'-дихлордифенилсульфон (ДХДФС)** – марки "Ч" очищали перекристаллизацией из изопропилового спирта с последующей сушкой в

вакууме при 100 °С. Температура плавления  $T_{пл} = 148$  °С (по литературным данным  $T_{пл} = 148,5-149,5$  °С).

**4,4'-дифтордифенилсульфон (ДФДФС)** – марки "Ч" очищали перекристаллизацией из изопропилового спирта с последующей сушкой под вакуумом при 100 °С, Температура плавления  $T_{пл} = 99$  °С (по литературным данным  $T_{пл} = 98-100$  °С).

**4,4'-дихлордифенилкетон (ДХДФК)** – марки "Ч" очищали перекристаллизацией из изопропилового спирта с последующей сушкой под вакуумом при 100 °С, Температура плавления  $T_{пл} = 146$  °С (по литературным данным  $T_{пл} = 144-147$  °С).

**4,4'-дифтордифенилкетон (ДФДФК)** – марки "Ч" очищали перекристаллизацией из изопропилового спирта с последующей сушкой под вакуумом при 100 °С, Температура плавления  $T_{пл} = 108$  °С (по литературным данным  $T_{пл} = 107,5-108,5$  °С).

**4,4'-дигидроксидифенилсульфон (ДГДФС)** – марки "Ч" очищали перекристаллизацией из изопропилового спирта марки "хч" с последующей сушкой под вакуумом при 100 °С,  $T_{пл} = 248$  °С (по литературным данным  $T_{пл} = 245-250$  °С).

**Дифениловый эфир (ДФЭ)** – марки "Ч" перекристаллизовывали из этилового спирта.  $T_{пл} = 26$  °С,  $n_D^{20} = 1,5809$  (по литературным данным  $T_{пл} = 26-27$  °С).

**Карбонат калия** – марки «ЧДА» предварительно измельчали и сушили в вакууме при 100 °С.

**Ацетон** – марки «Ч» выдерживали над оксидом фосфора (V) в течение суток, с последующей перегонкой.  $T_{кип} = 56$  °С,  $n_D^{20} = 1,3591$  (по литературным данным  $T_{кип} = 55-56$  °С).

**Диметилсульфоксид (ДМСО)** – марки «ХЧ» использовали без предварительной очистки.  $T_{кип} = 189$  °С,  $n_D^{20} = 1,4783$ . (по литературным данным  $T_{кип} = 188-189$  °С).

**1,2-дихлорэтан (ДХЭ)** – марки "ХЧ" использовали без предварительной очистки.  $T_{\text{кип}} = 83 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $n_D^{20}=1,4444$  (по литературным данным  $T_{\text{кип}} = 83\text{-}84 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

**Изопропиловый спирт (ИС)** – марки "Ч" перегонялся над хлористым кальцием в токе сухого азота (без доступа воздуха), при этом отбиралась фракция с  $T_{\text{кип}} = 81 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $n_D^{20} = 1,3776$  (по литературным данным  $T_{\text{кип}} = 81\text{-}82 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

**Метиленхлорид (МХ)** – марки "Ч" использовали без предварительной очистки.  $T_{\text{кип}} = 39,5 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $n_D^{20} = 1,4237$  (по литературным данным  $T_{\text{кип}} = 39\text{-}40 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

**Толуол** – марки "Ч" использовали без предварительной очистки.  $T_{\text{кип}} = 110 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $n_D^{20} = 1,49693$  (по литературным данным  $T_{\text{кип}} = 109\text{-}110 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

**Четыреххлористый углерод** – марки "Ч" кипятили над пятиокисью фосфора с обратным холодильником.  $T_{\text{кип}} = 77 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $n_D^{20} = 1,46035$  (по литературным данным  $T_{\text{кип}} = 76\text{-}77 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

**Ацетилхлорид** – марки "ХЧ" использовали пед предварительной очистки.  $T_{\text{кип}} = 51 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $n_D^{20} = 1,3876$  (по литературным данным  $T_{\text{кип}} = 50\text{-}51 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

**Хлороформ** – марки "Ч" очищали встряхиванием с концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , после этого промывали водой и высушивали над  $\text{CaCl}_2$ , затем перегоняли в токе сухого азота над  $\text{P}_2\text{O}_5$ , при этом отбирали фракцию с  $T_{\text{кип}} = 60\text{-}61 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $n_D^{20} = 1,44563$  (по литературным данным  $T_{\text{кип}} = 60\text{-}61 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

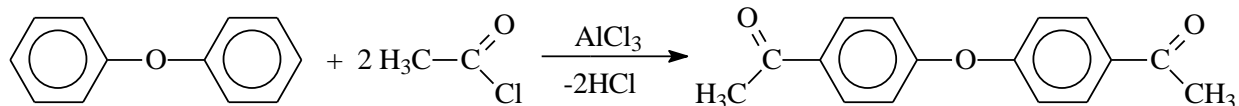
**Этиловый спирт (ЭС)** – марки «ХЧ» спользовали без предварительной очистки.  $T_{\text{кип}} = 78 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $n_D^{20} = 1,3616$  (по литературным данным  $T_{\text{кип}} = 77\text{-}78 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

**Гидроксиламин солянокислый** – марки «ЧДА» использовали без дополнительной очистки.  $T_{\text{пл}} = 151 \text{ }^\circ\text{C}$  (по литературным данным  $T_{\text{пл}} = 151 \text{ }^\circ\text{C}$ ).



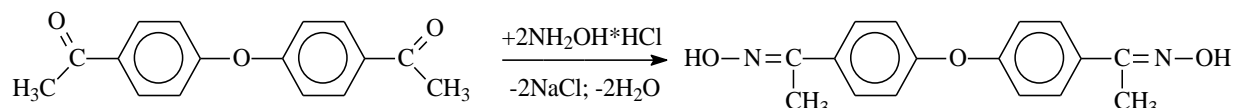
## 2.2 Синтез дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилового эфира (ДКО 4,4'-ДАцДФЭ)

а) Синтез 4,4'-диацетилдифенилового эфира.



В трехгорлую реакционную емкость с верхнеприводной мешалкой, термометром, насадкой для отвода HCl загружали 40,01 г (0,3 моль) безводного AlCl<sub>3</sub>. При интенсивном перемешивании приливали по каплям 130 мл ДХЭ с последующим охлаждением до 0 °С. К полученной охлажденной суспензии через капельную воронку прилили смесь, состоящую из 19,63 г (17,76 мл - 0,25 моля) ацетилхлорида и 17,03 г (0,1 моля) ДФЭ, дальнейший синтез проводили при температуре реакции не выше 5-7 °С в течение 3 часов. Для отделения 4,4'-диацетилдифенилового эфира от реакционной смеси, раствор выливали в подкисленную соляной кислотой дистиллированную воду. Наблюдается выделение желтоватых кристаллов из раствора, которые отделяем на стеклянном пористом фильтре. С помощью делительной воронки отделяем нижний органический слой фильтрата от воды с последующей отгонкой 200 мл ДХЭ. Оставшийся насыщенный раствор охлаждаем для кристаллизации оставшегося мономера. Полученный таким методом 4,4'-диацетилдифениловый эфир перекристаллизовываем из ЭС с образованием кристаллов (T<sub>пл</sub> = 100,5 °С). Выход составил 46,83 г (90 % от теоретического).

б) Синтез дикетоксима на основе 4,4'-диацетилдифенилового эфира.



В трехгорлую реакционную емкость с верхнеприводной мешалкой, термометром, обратным холодильником добавили 27,79 г (0,4 моль) гидроксилламин гидрохлорида и 38,22 г (0,15 моль) ДАцДФЭ, 250 мл ЭС.

После полного растворения реакционной смеси и при перемешивании добавили 30 г NaOH в 60 мл дистиллированной воды с последующим кипячением в течение 1 часа. Для выделения ДКО 4,4'-ДАцДФЭ из реакционного раствора, полученную смесь вылили в подкисленную соляной кислотой дистиллированную воду. Образовавшийся белый порошок отфильтровали на стеклянном пористом фильтре и промыли многократно дистиллированной водой до нейтральной среды.

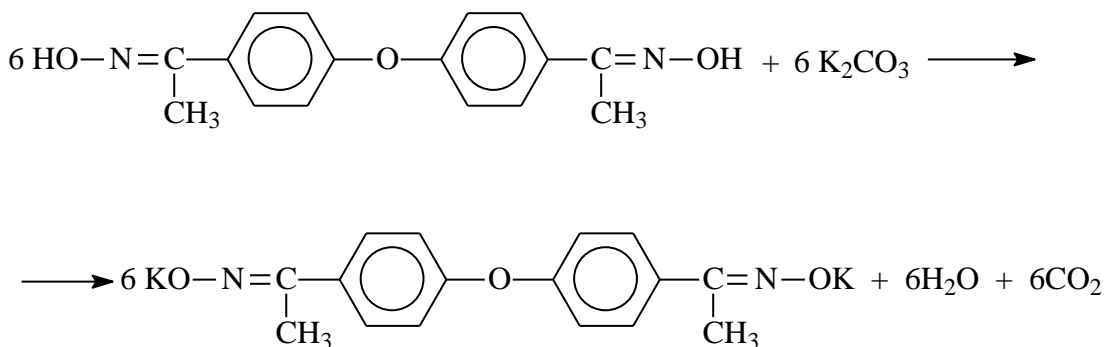
Выход ДКО 4,4'-ДАцДФЭ составил 87-90 %. Дикетоксим перекристаллизовывали из ЭС ( $T_{пл} = 189\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Найдено, %: C=67,89; H=5,39; N=9,67. Вычислено для  $C_{16}H_{16}O_3N_2$ , %: C=67,61; H=5,63; N=9,86.

## 2.3 Синтез блоков ( $n = 5$ ) с функциональными группами нуклеофильной и электрофильной природы

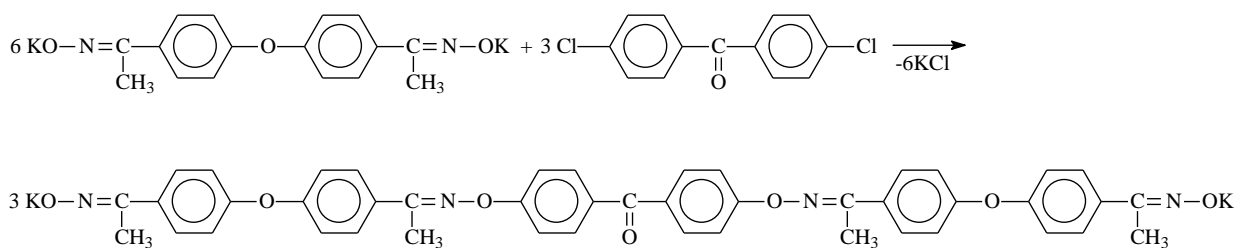
### 2.3.1 Синтез дикетоксиматного блока с $n=5$ на основе ДКО 4,4'-ДАцДФЭ, 4,4'-дихлордифенилкетона и 4,4'-дифтордифенилкетона

Для постадийного получения блока 5 нуклеофильной природы мольное соотношение дикетоксим: дигалогенпроизводное должно составлять 6:5.

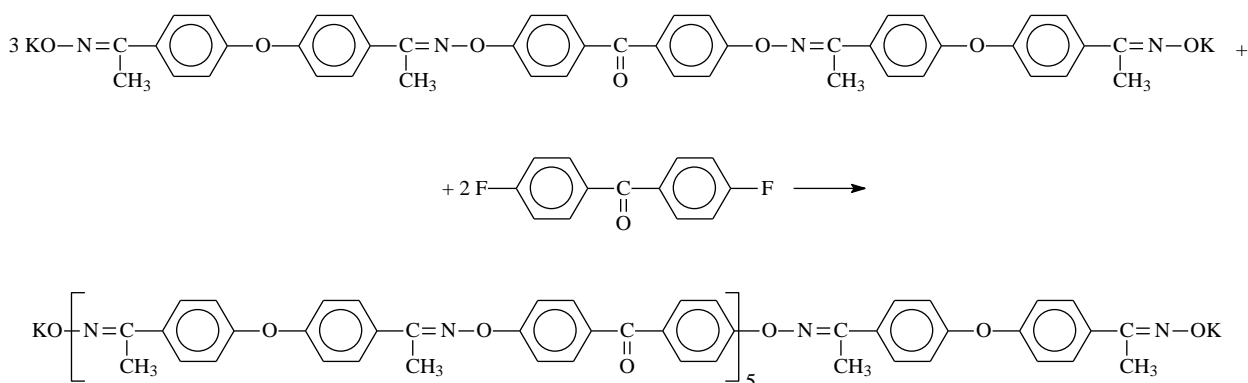
*1<sup>я</sup> стадия предравновесная – синтез дикетоксимного дианиона*



*2<sup>я</sup> стадия – синтез дикетоксимного димера на основе 4,4'-ДАцДФО и 4,4'-ДХДФК (мольное соотношение 2:1):*



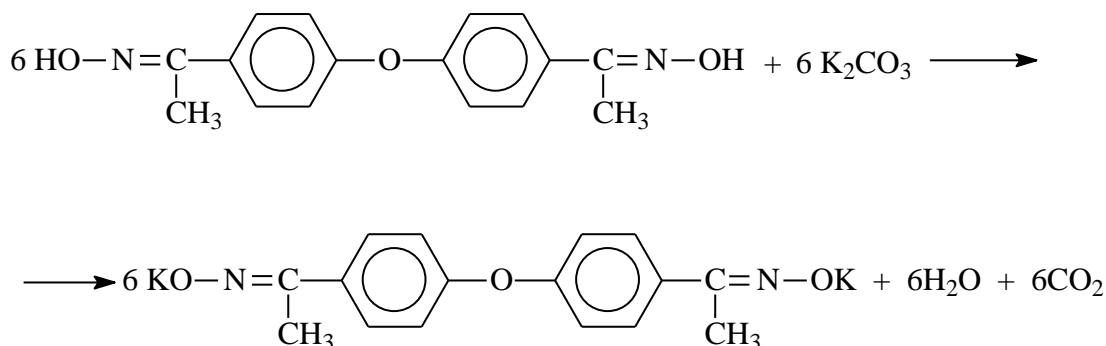
3<sup>я</sup> стадия – синтез дикетоксиматного блока 5 с кето-группами из дикетоксимного димера и 4,4'-ДФДФК (мольное соотношение 3:2):



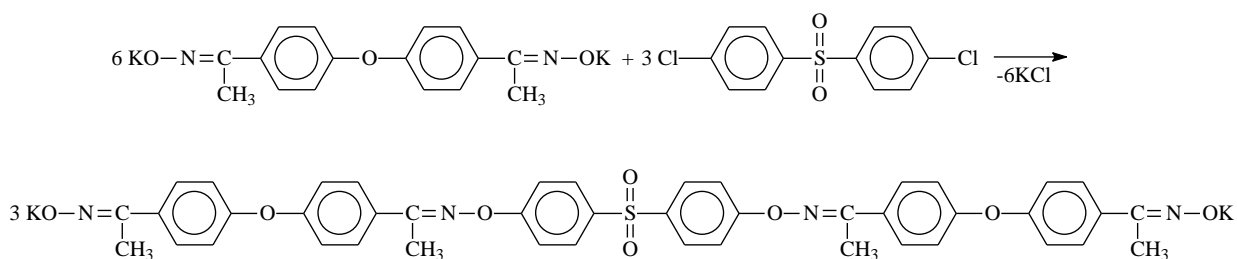
**Препаративный способ.** В трехгорлую реакционную емкость с верхнеприводной мешалкой, термометром, обратным холодильником и ловушкой Дина-Старка загрузили 3,41181 г (0,0120 моль) 4,4'-ДКОДАцДФЭ, 50 мл ДМСО и 7 мл толуола. Реакционную смесь перемешивали до полного растворения всех исходных компонентов, после чего добавляли 1,65847 г (0,0120 моль) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. При температуре 100 °С отгоняли азеотропную смесь толуола с водой. По завершении образования воды (как побочного продукта реакции) отгоняли следы толуола, после чего в реакционную смесь добавляли 1,50667 г (0,0060 моль) 4,4'-ДХБФ, и проводили реакцию при температуре 110 °С. После 2 часов синтеза добавляли 0,87261 г (0,0040 моль) 4,4'-ДФБФ. Соблюдалась последовательность мольного соотношения 4,4'-ДКО ДАцДФЭ:4,4'-дихлордифенилкетон:4,4'-дифтордифенилкетон) (6:3:2 моль). Проводили реакцию с соблюдением температурного режима синтеза еще в течение одного часа. Полученный дикетоксиматный блок с n=5 на основе ДКО 4,4'-ДАцДФЭ, 4,4'-дихлордифенилкетона и 4,4'-дифтордифенилкетона из реакционной среды не выделяли, а использовали для получения блок-сополимера.

### 2.3.2 Синтез дикетоксиматного блока с n=5 на основе ДКО 4,4'-ДАцДФЭ, 4,4'-дихлордифенилсульфона и 4,4'-дифтордифенилсульфона

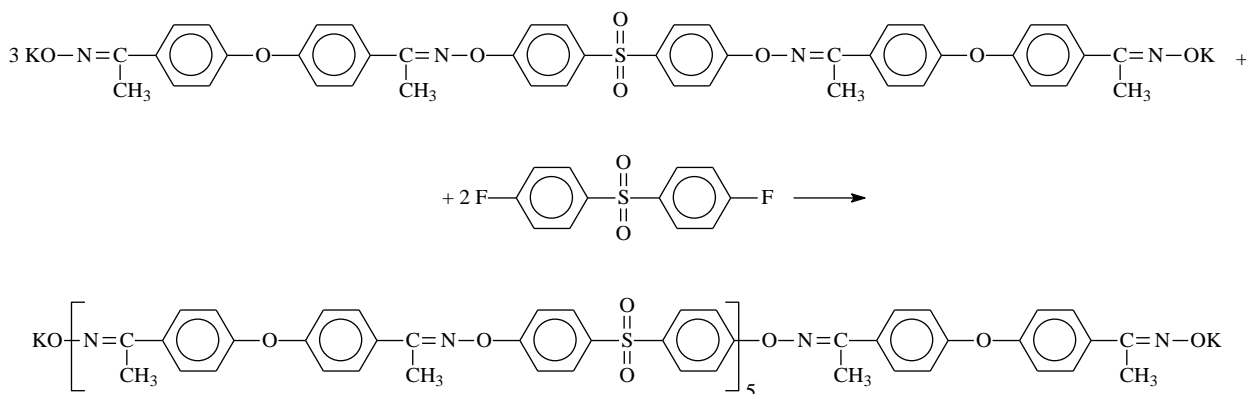
1<sup>я</sup> стадия – синтез дикетоксимного дианиона



2<sup>я</sup> стадия – синтез дикетоксимного димера на основе 4,4'-ДАцДФО и 4,4'-ДХДФС (мольное соотношение 2:1)



3<sup>я</sup> стадия – синтез дикетоксиматного блока 5 с  $-\text{SO}_2-$  группами из дикетоксимного димера и 4,4'-ДФДФС (мольное соотношение 3:2)

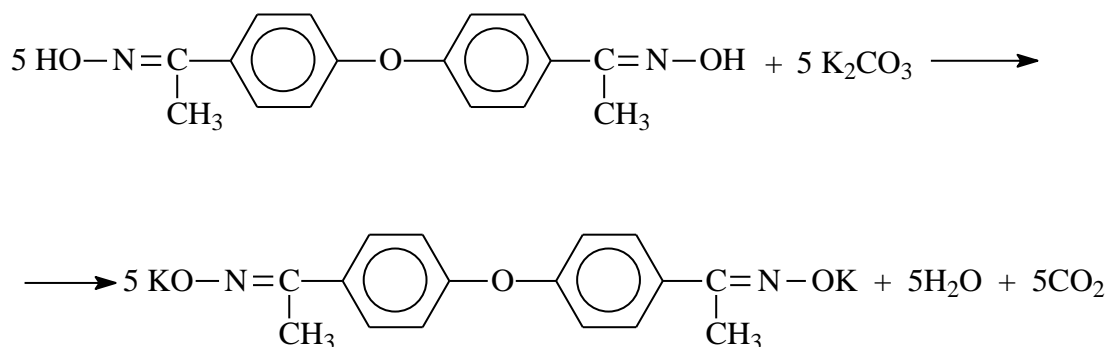


Как в примере 2.3.1., только в качестве дигалогенпроизводных использовали 1,72297 г (0,0060 моль) 4,4'-дихлордифенилсульфона (хч) и 1,01701 г (0,0040 моль) 4,4'-дифтордифенилсульфона. Соблюдалась последовательность мольного соотношения 4,4'-ДКОДАцДФЭ: 4,4'-дихлордифенилсульфон: 4,4'-дифтордифенилсульфон (6:3:2 моль).

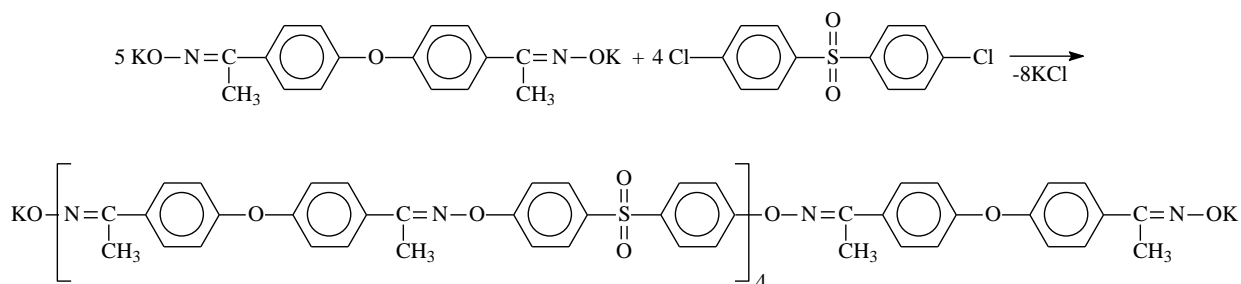
### 2.3.3 Синтез дигалогенсодержащего блока с n=5 на основе ДКО 4,4'-ДАцДФЭ, 4,4'-дихлордифенилсульфона и 4,4'-дифтордифенилсульфона

Для получения блока 5 с концевыми галоген-группами соотношение дикетоксим: дигалогенпроизводное должно составлять 5:6 (моль).

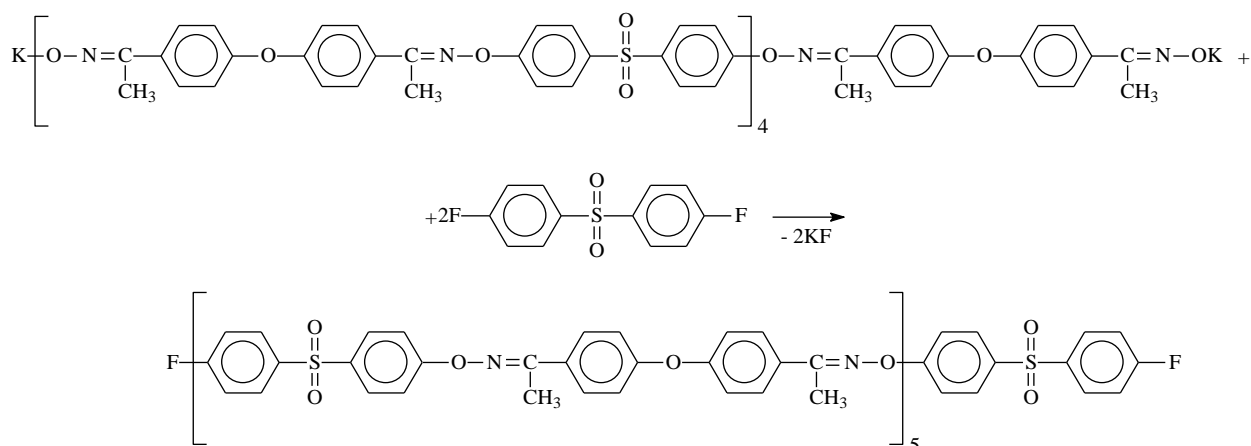
1<sup>я</sup> стадия предравновесная – синтез дикетоксимного дианиона



2<sup>я</sup> стадия – синтез дикетоксимного блока 4 на основе калиевого диоксимата 4,4'-ДАцДФО и 4,4'-ДХДФС (мольное соотношение 5:4)



3<sup>я</sup> стадия – синтез дифторкетоксиматного блока 5 с  $-\text{SO}_2$ -группами из блока 4 и 4,4'-ДФДФС

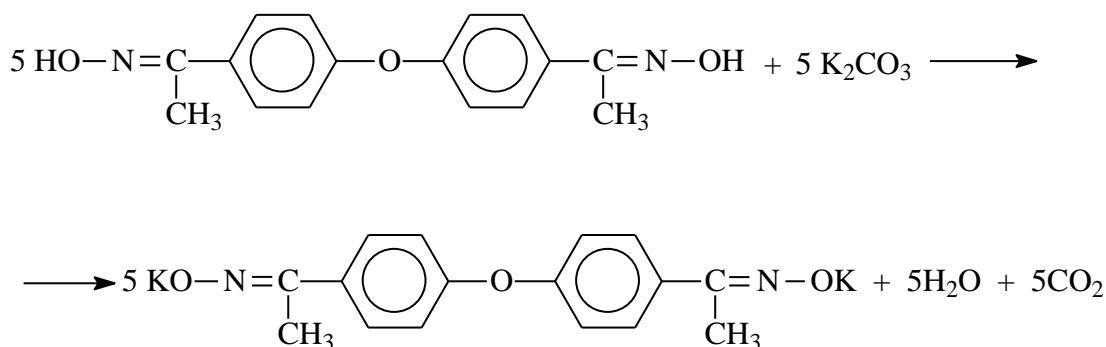


В трехгорлую колбу, снабженную верхнеприводной мешалкой,

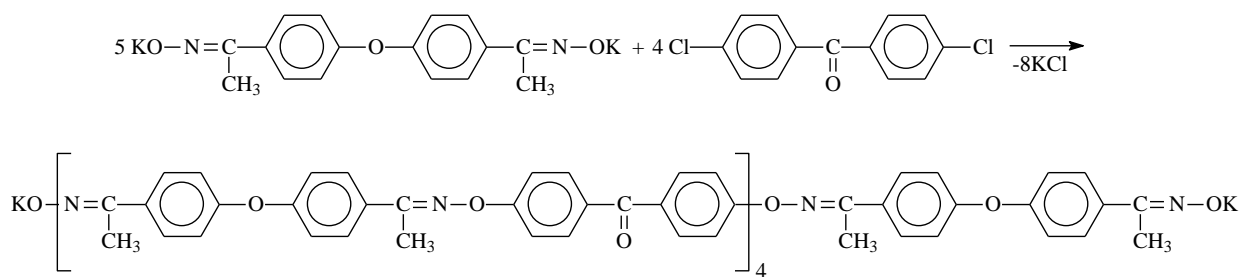
обратным холодильником, отводом для пропускания азота и ловушкой Дина-Старка загрузили 5,68634г (0,0200 моль) ДКО 4,4'-ДАцДФЭ, 40 мл ДМСО и 5,5 мл толуола. Реакционную смесь перемешивали до полного растворения всех исходных компонентов смеси, после чего добавили 2,76411 г (0,0200 моль) карбоната калия. При температуре 100 °С проводили отгонку азеотропной смеси толуол-вода. По завершению полной отгонки воды и толуола из реакционной системы, добавили 4,59459 г (0,0160 моль) 4,4'-ДХДФС. После 5 часов синтеза в реакционную смесь добавили 2,03402 г (0,0080 моль) 4,4'-ДФДФС для блокирования концевых групп и провели синтез в течение 2 часов. Для выделения образовавшегося дикетоксимного блока с концевыми фторсодержащими группами, реакционную смесь вылили в подкисленную соляной кислотой дистиллированную воду. Выделившийся осадок фильтровали на стеклянном пористом фильтре и многократно промывали дистиллированной водой до нейтральной среды. Выход – 94 %.

### 2.3.4 Синтез дигалогенсодержащего блока с n=5 на основе ДКО 4,4'-ДАцДФЭ, 4,4'-дихлордифенилкетона и 4,4'-дифтордифенилкетона

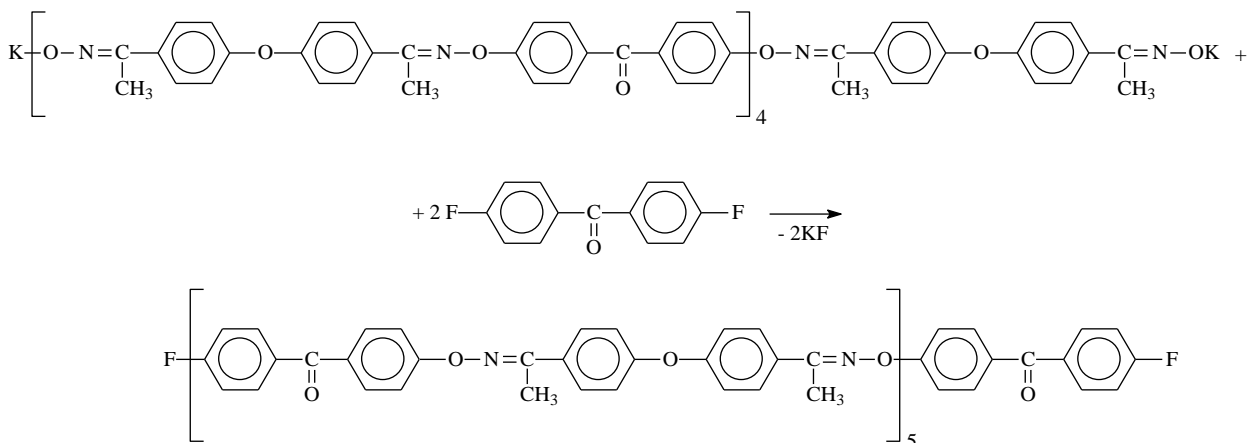
*1<sup>я</sup> стадия предравновесная – синтез дикетоксимного дианиона*



*2<sup>я</sup> стадия – синтез дикетоксимного блока 4 на основе калиевого диоксимата 4,4'-ДАцДФО и 4,4'-ДХДФК (мольное соотношение 5:4)*



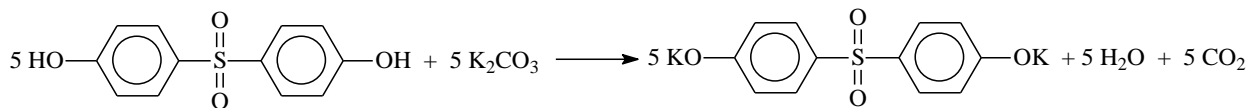
3<sup>я</sup> стадия – синтез дифторкетоксимного блока  $n=5$  с кето-группами из блока  $n=4$  и 4,4'-ДФДФК



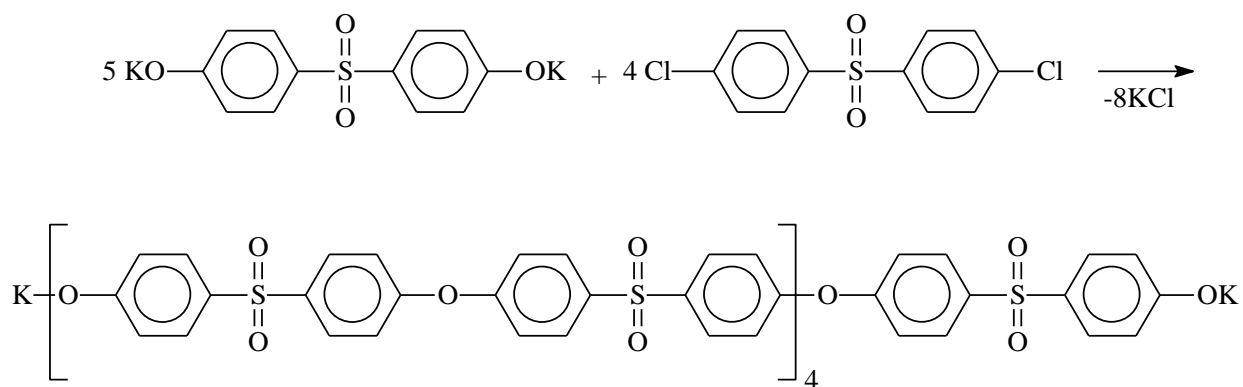
Как в примере 2.3.5., только в качестве галогенпроизводных вносили 4,01779 г (0,0160 моль) 4,4'-дихлордифенилкетона (хч), и 1,74522 г (0,0080 моль) 4,4'-дифтордифенилкетона. Выход – 93%.

### 2.3.5 Синтез дигалогенсодержащего блока с $n=5$ на основе 4,4'-дигидроксидифенилсульфона, 4,4'-дихлордифенилсульфона и 4,4'-дифтордифенилсульфона

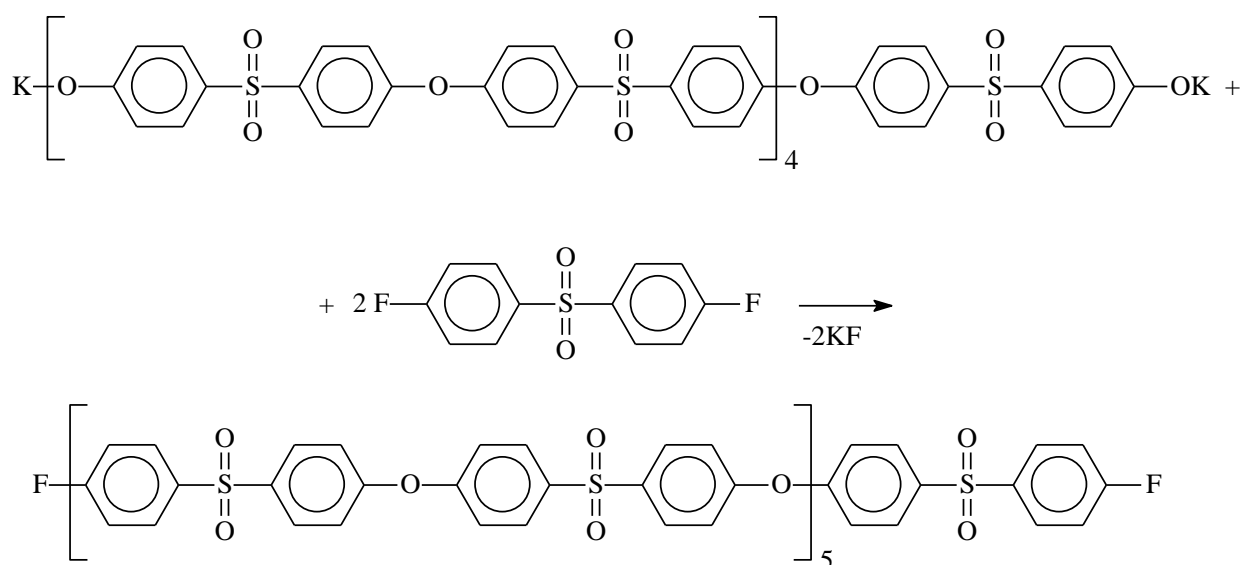
1<sup>я</sup> стадия предравновесная – синтез дифенолятного дианиона



2<sup>я</sup> стадия – синтез дифенолятного блока  $n=4$  на основе калиевого дифенолятного дианиона и 4,4'-ДФДФСн (мольное соотношение 5:4)



3<sup>я</sup> стадия – синтез дифторфенолятного блока n=5 с –SO<sub>2</sub>– группами из блока n=4 и 4,4'-ДФДФС



Как в примере 2.3.3., только в качестве галогенпроизводных вносили 4,59459г (0,0160 моль) 4,4'-дихлордифенилсульфона, и 2,03402г (0,0080 моль) 4,4'-дифтордифенилсульфона. Выход – 95 %.

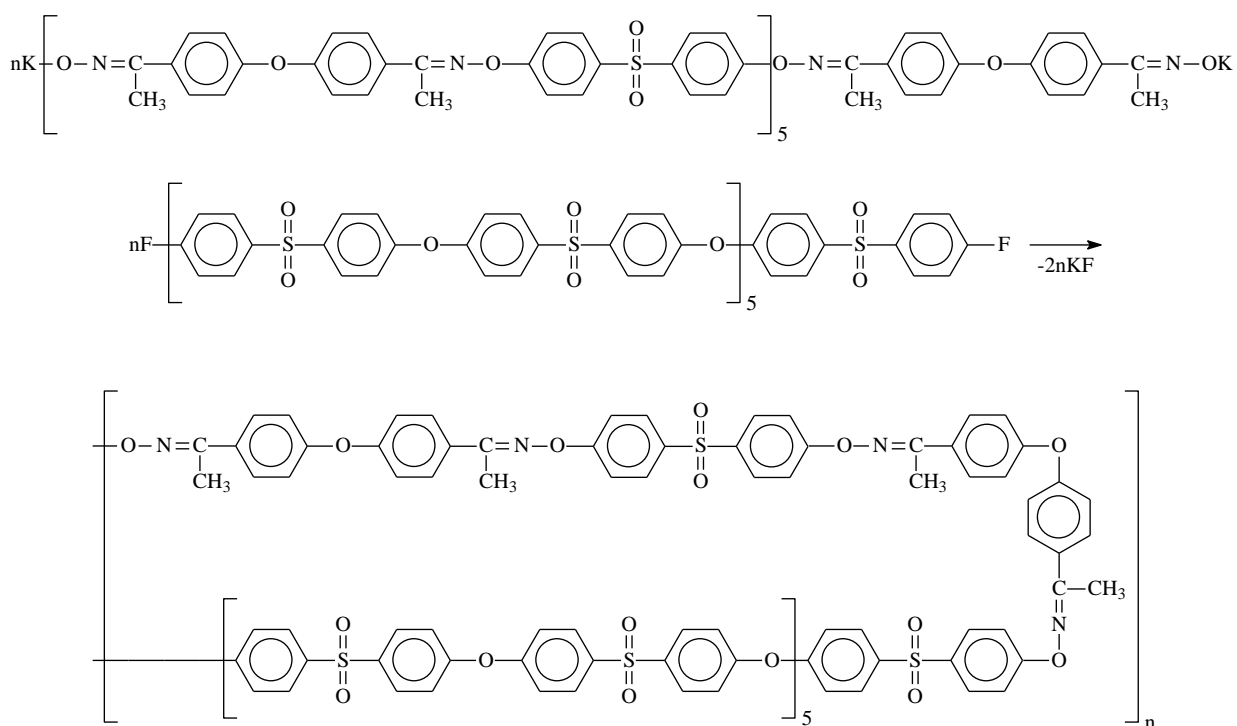
## 2.4 Синтез простых полиэфиров и блок-сополиэфиров

### 2.4.1 Синтез блок-сополиэфирсульфоноксимата

К полученному в опыте 2.3.2. дикетоксиматному блоку с n=5 на основе ДКО 4,4'-ДАцДФЭ, 4,4'-дихлордифенилсульфона и 4,4'-дифтордифенилсульфона прилили раствор в ДМСО эквимольного количества блока 5 (выделенного из опыта 2.3.5.) с концевыми F-группами (5,4940г в 25 мл ДМСО). Реакцию проводили в течение 3 ч при температуре



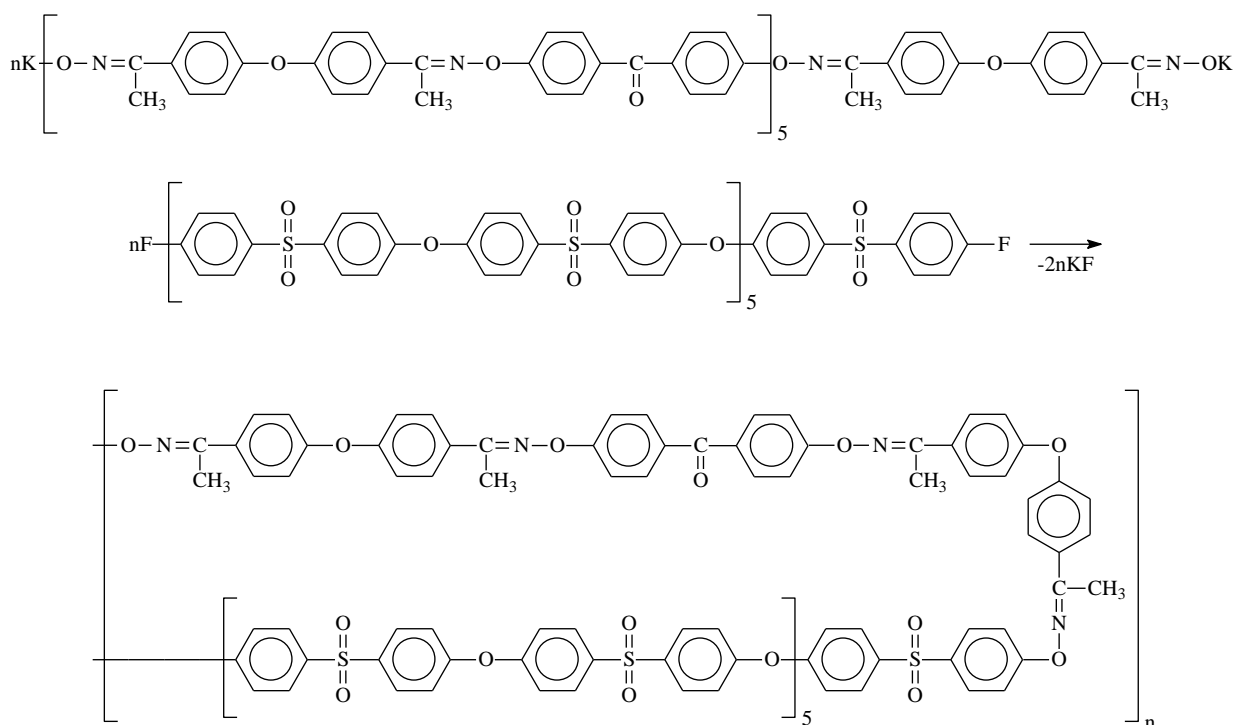
110 °С. По окончании синтеза реакционный раствор охлаждали до комнатной температуры и выливали в дистиллированную воду, подкисленную соляной кислотой. Образовавшийся порошок отфильтровывали и промывали многократно дистиллированной водой до нейтральной среды с последующей сушкой в вакуумно-сушильном шкафу при температуре 60–70 °С. Выход – 96 %.



#### 2.4.2 Синтез блок-сополиэфирсульфонкетоноксимата

К полученному в опыте 2.3.1. дикетоксиматному блоку с  $n=5$  на основе ДКО 4,4'-ДАцДФЭ, 4,4'-дихлордифенилкетона и 4,4'-дифтордифенилкетона прилили раствор в ДМСО эквимольного количества блока 5 (выделенного из опыта 2.3.5.) с концевыми F-группами (5,0614г в 25 мл ДМСО). Реакцию проводили в течение 3 часов при температуре синтеза 110 °С. По окончании синтеза реакционный раствор охлаждали до комнатной температуры и выливали в дистиллированную воду подкисленную соляной кислоты. Образовавшийся порошок отфильтровывали и промывали многократно дистиллированной водой до нейтральной среды с последующей сушкой в

вакуумно-сушильном шкафу при температуре 60–70 °С. Выход – 94 %.



## 2.5 Получение бентонита-Э электрохимическим способом из нативной глины после её отмучивания

### 2.5.1 Подготовка нативной глины к процессу получения бентонита-Э

#### *Последовательность стадий предварительной обработки:*

*А) Предварительное отмучивание* – а) отделение глины от породы и других неглинистых примесей; б) обогащение природных глин с использованием гидроциклона, данный метод мокрого обогащения с использованием центробежных сил основан на различной скорости осаждения частиц различной массы и величины из взвеси под действием силы тяжести [Пат. 6050509 США].



Рисунок 7 – Фотография образца глины месторождения Герпегеж КБР, РФ, после предварительно отмучивания до получения бентонита-Э

**Б) Окончательное «отмучивание»** – выделение наноразмерного, практически унимодального бентонита-Э (75-80 % монтмориллонита) с низким содержанием карбонатов металлов электрохимическим способом [3, 5];

**В) «Активация»** – перевод бентонита-Э в  $\text{Na}^+$ -бентонит-Э, для последующей стадии получения органомодифицированного бентонита-Э, т.е. замена остаточных обменных катионов  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  и др. в межслоевых галереях ММТ на катион  $\text{Na}^+$ , как наиболее выгодный для последующего обмена его на катиотропные цвиттер-ионные водорастворимые соли органических кислот аминогуанидиния.

### 2.5.2 Подготовка электродов к работе

Перед получением бентонита-Э электроды (медные и свинцовые) были подвергнуты требуемой спец-обработке (обезжириванию, промывке). Затем при необходимости анод (Cu) электролитически покрывали свежим слоем меди.

Состав раствора для меднения анода: на 1  $\text{дм}^3$  воды 150 г медного купороса, 25  $\text{см}^3$  концентрированной серной кислоты и 50  $\text{см}^3$  этилового спирта. Для того, чтобы образовался прочный слой меди, плотность тока

должна быть не более 20 мА/см<sup>2</sup>. После электролиза пластинку тщательно промывали водой от ацетона и уксусной кислоты, образующихся при окислении этанола. Далее при необходимости медные электроды (анод и катод) подвергали электрохимическому полированию, для этого медную пластинку погружали в электролитическую ванну, наполненную раствором для электролиза следующего состава: 1200 г/л ортофосфорной кислоты, 120 г/л хромового ангидрида. Режим работы: рабочая температура 20-30 °С, анодная плотность тока 35-50 А/дм<sup>2</sup>, выдержка 0,5-2 мин.

Также можно применять однокомпонентный раствор ортофосфорной кислоты при температуре 18-25 °С; анодная плотность тока 1,6 А/дм<sup>2</sup>, выдержка 10-20 мин. Затем промывали дистиллированной водой и использовали в качестве анода или катода. После процесса полирования медные пластинки (катод и анод – рабочий электрод) подключали к выпрямителю - источнику постоянного тока с напряжением ~ 4В. Время электролиза 10-15 минут.

### **2.5.3 Выделение монтмориллонитовой фракции (бентонита-Э) электрохимическим способом**

Трёх-электродная ячейка электролизёра (рисунок 8) состояла из стеклянной ёмкости, в которую помещались два типа электродов: катод и анод. В качестве анода применялись две полированные медные или свинцовые пластинки. Они помещались по обе стороны от диафрагмы, в которой находились медный катод и 100 г сырой отмученной нативной глины. В электролизёр наливали 600 мл дистиллированной воды.

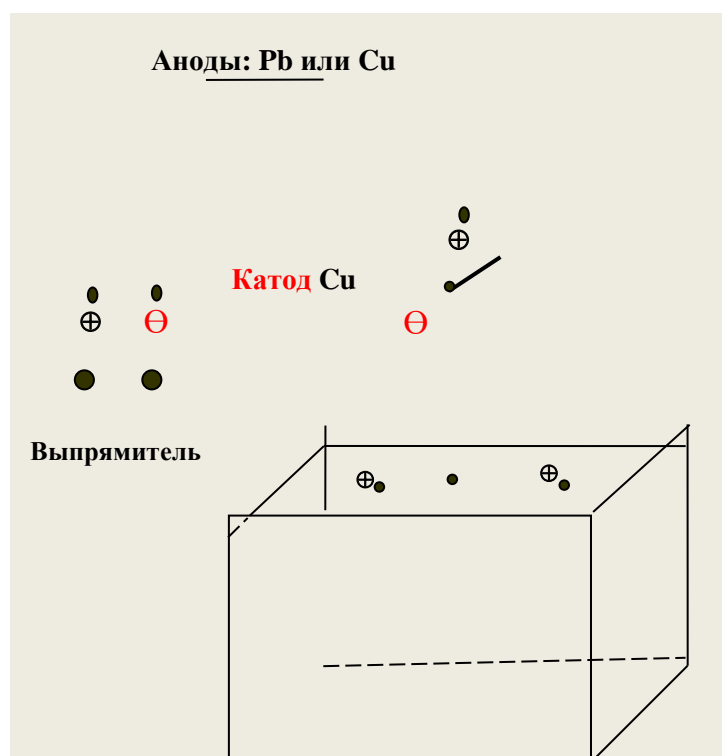


Рисунок 8 – Электрохимическая ячейка для выделения бентонита-Э

После подключения электродов к выпрямителю пропускали электрический ток с напряжением  $\sim 2-4$  В. В этом случае на дне электролизёра от двух медных анодов получили бентонит-Э голубоватого цвета; голубая окраска обусловлена образованием в составе образцов незначительного количества голубоватого аморфного вещества -  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  (Рисунок 8).

Для увеличения производительности установки нами использовался 5-электродный электролизёр, который состоял из стеклянной ёмкости, в неё помещались пять электродов (2 свинцовых анода и 3 медных катода). Обе рабочие стороны двух свинцовых анодов размещались по обе стороны от поверхности диафрагм, в которых находилась отмученная нативная глина (рисунок 9).



Рисунок 9 – Фотография конструкции 5-электродного электролизёра для получения бентонита-Э на двух свинцовых анодах.

В три электрохимические диафрагмы помещали три медных катода с нанесённой на них по 100 г сырой отмученной нативной глины, наливали 600 мл дистиллированной воды. Электроды подключали к выпрямителю и пропускали электрический ток с напряжением ~ 2-4 В. Продукт электролиза накапливался в анодном пространстве в виде осадка на дне электролизёра. Таким образом, визуально было установлено, что при использовании для синтеза свинцовых анодов бентонит-Э после вакуумной сушки приобретал белую окраску со слабо-сероватым оттенком, обусловленную образованием в нём  $Pb(OH)_2$  – белого аморфного вещества [11 данные по отмученной глине].

## 2.6 Приготовление полимерных композиций на основе Radel R, бентонита-Э и блок-сополимеров БсПФЭСО, БсПФЭСКО

Основой для полимерной композиции являлся полифениленэфирсульфон марки **Radel R**. В качестве модифицирующей добавки в полимерные композиции мы включили полученные нами

неорганический наполнитель (бентонит-Э) и (Б-Э) блок-сополимеры БсПФЭСО, БсПФЭСКО.

Приготовление композиций осуществлялось смешиванием в смесителе. Полученные композиции высушивались при температуре 120 °С в течение 10 часов под вакуумом.

**Состав композиций:** 1) Radel R + 1 % Б-Э; 2) Radel R + 5 % Б-Э; 3) Radel R + 5 % БсПФЭСО; 4) Radel R + 5 % БсПФЭСКО; 5) Radel R + 5 % БсПФЭСКО + 5 % Б-Э

## **2.7 Методики инструментальных исследований синтезированных мономеров, полимеров и композиций**

### **1. Полидисперсность монмориллонитовой фракции**

Полидисперсность электрохимически полученной монмориллонитовой фракции бентонит-Э определяли с помощью лазерного анализатора размера частиц Analysette 22. Лазерный дифракционный анализатор размера частиц “Analysette 22” является прибором универсального применения для определения распределения частиц по размерам в суспензиях, эмульсиях и порошках с помощью лазерной дифракции. Область измерения “Analysette 22” составляет от 0,01 до 1000 мкм.



Рисунок 10 – Лазерный анализатор размера частиц Analysette 22

## **2. СЭМ микроскопия поверхности монтриллонитовой фракции**

СЭМ микрофотографии и химический анализ поверхности исследуемых образцов проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan VEGA3LMH с EDX с микрозондом для химического анализа.



Рисунок 11 – Электронный микроскоп Tescan VEGA3LMH с EDX с микрозондом для химического анализа

## **3. Элементный состав мономеров и полимеров**

Количественный и качественный химический анализ синтезированных мономерных и полимерных структур проводили на газовом хроматографе с масс-селективными детекторами фирмы Hewlett Packard MSD 5972A, при непосредственном участии сотрудников ИНЭОС РАН.





Рисунок 12 – Газовый хроматограф с масс-селективными детекторами фирмы Hewlett Packard MSD 5972A

#### **4. Термогравиметрический анализ**

Термогравиметрический анализ синтезированных полимеров осуществляли на приборе фирмы Perkin Elmer TGA 4000 согласно ГОСТ 29127-91 при скорости нагрева  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ , в температурном диапазоне от  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

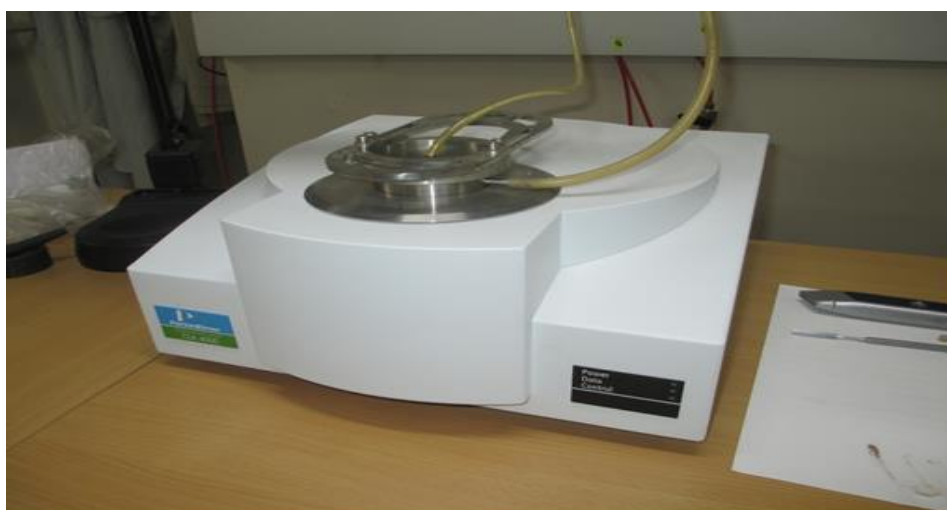


Рисунок 13 – Дериватограф «Perkin Elmer TGA 4000»

#### **5. Дифференциальной сканирующий калориметр**

Исследования по определению температур плавления и стеклования

синтезированных новых мономеров и полимеров проводили на приборе дифференциально-сканирующем калориметре фирмы Perkin Elmer DSC 4000 при скорости изменения температуры 10 °С/мин в температурном диапазоне от 25 °С до 250 °С.

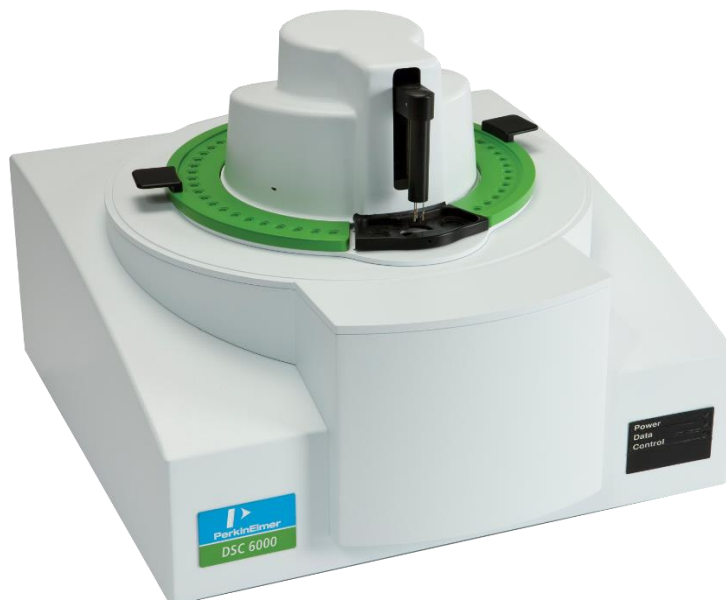


Рисунок 14 – Дифференциально-сканирующий калориметр

## 6. ИК-спектроскопия мономеров и полимеров

ИК-спектры синтезированных мономеров, олигомеров и полимеров снимали на ИК-спектрометре Perkin Elmer Spektrum Two. Частотная область исследования 4000-450 см<sup>-1</sup>.



Рисунок 15 – ИК-спектрометр

## **7. Протонно-магнитная (ПМР) спектроскопия мономеров и полимеров**

ПМР-спектры высокого разрешения снимали на спектрометре Bruker DRX 500 на частоте 500.13 МГц для ЯМР  $^1\text{H}$  в  $\text{D}_2\text{O}$ .



Рисунок 16 – ПМР спектрометр Bruker DRX 500

## **8. Определение показателя текучести расплава полимерной композиции**

Показатель текучести расплава (ПТР) определяли на приборе ИИРТ-5 по количеству (массе) полимера, которое проходило за 10 минут через сопло калиброванного капилляра, диаметр которого составлял 2,095 мм при нагрузке 5 кг и температуре экструзионной камеры 350 °С.



Рисунок 17 – Прибор для определения показателя текучести расплава

### **9. Определение приведенной вязкости полимеров**

Приведенную вязкость синтезированных полимеров определяли в хлороформе при 25 °С при концентрации раствора 0,5 г/дл с помощью вискозиметра Уббелюде с диаметром капилляра 0,34 мм.

### **10. Механические испытания синтезированных полимеров**

В соответствии с ГОСТ 4648-71 *модуль упругости при изгибе* определяли на стандартизированных образцах в виде брусков на универсальной испытательной машине Gotech Testing Machine GT-TCS 2000.



Рисунок 18 – универсальная испытательная машина Gotech Testing Machine GT-TCS 2000

*Прочность при разрушении, прочность при изгибе, предел текучести и относительное удлинение* измеряли в соответствии с ГОСТ 11262-80 на универсальной испытательной машине Gotech Testing Machine GT-TCS 2000 на стандартизированных образцах в виде лопаток.

### Глава 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Одной из основных проблем науки о полимерных материалах является разработка новых полимерных материалов с заранее прогнозируемыми свойствами. Решение этой проблемы требует анализа накопленных знаний о зависимости свойств от состава и строения высокомолекулярных соединений.

В настоящее время одной из основных тенденций в области развития высокомолекулярных соединений является молекулярное конструирование полимеров и блок-сополимеров поликонденсационного типа, что представляет собой одно из самых перспективных направлений в области создания полимеров и полимерных материалов с заранее заданными свойствами. Для синтеза блок-сополимеров нами были выбраны востребованные на сегодняшний день простые ароматические полиэферы. Ароматические простые полиэферы обладают высокими тепло- и термостойкостью, механическими, оптическими и диэлектрическими свойствами. С учетом вышеперечисленных комплексов свойств, эти полимеры продолжают находиться в центре внимания синтетической полимерной химии и химии композиционных материалов.

Структура блок-сополимеров характеризуется химическим строением блоков А и В, их расположением, последовательностью и количеством блоков.

Прогнозирование эксплуатационных характеристик любого блок-сополимера возможно за счет варьирования блоков с различной структурой и их соотношения.

Полиэферы, содержащие кетоксимные группы, имеют аналогичные с бисфенолами свойства, что обусловлено подвижным водородом группы –  $C(CH_3)=N-OH$ . В связи с этим ароматические дикетоксимы являются эффективными мономерами в синтезе как как простых, так и сложных полиэфиров (ПЭС, ПЭК, полиоксиматов, полиарилатов и т.д.).

Синтезированные нами мономеры - дикетоксимы различного строения, в силу своей химической природы, способны вступать в реакции поликонденсации в среде АДПР [201] и вызывают большой интерес для синтеза блок-сополимеров, содержащих в основной цепи сульфоновые и кето-группы.

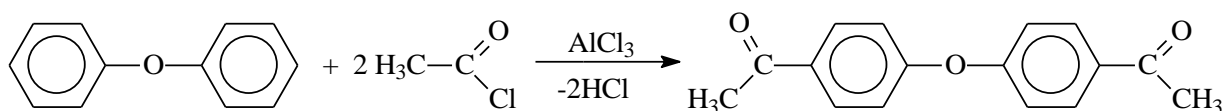
Таким образом, в настоящей работе путем варьирования комбинаций исходных веществ, последовательности их введения синтезированы новые оксиматсодержащие мономеры с простыми эфирными связями и фрагментами кето-, сульфоновых групп, а также полимеры на их основе.

### 3.1 Синтез дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилового эфира

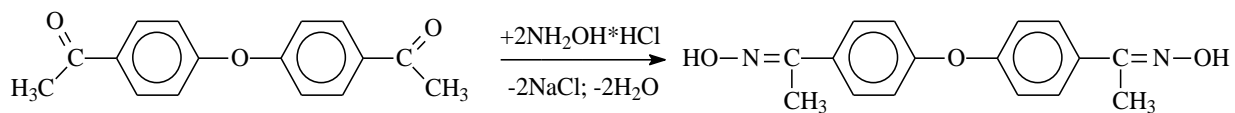
В результате выполнения работы методом неравновесной сополиконденсации, протекающей по механизму ароматического нуклеофильного замещения, были синтезированы новые блок-сополимеры, которые сочетают в своей структуре простую эфирную связь, фенильные радикалы с кетоксиматными фрагментами, сульфоновыми и кетоновыми мостиковыми группировками. Были найдены оптимальные условия для получения блок-сополиэфиров с высокими выходами и молекулярной массой.

На первом этапе в реакторе (рисунок 19 а) по известным методикам нами был получен исходный 4,4'-диацетилдифениловый эфир (4,4'-диацетилдифенилоксид), из которого был синтезирован мономер дикетоксим 4,4'-диацетилдифенилоксида.

Согласно рисунку 19 а первая стадия заключалась в ацилировании дифенилового эфира ацетилхлоридом по реакции Фриделя-Крафтса методом электрофильного замещения, получали 4,4'-диацетилдифенилоксид в среде 1,2-дихлорэтана при температуре 0-5 °С.



Продукт получался с высоким выходом в виде порошка (рисунок 19 б). После выделения и очистки полученного прекурсора мономера и его дальнейшего взаимодействия с солянокислым гидроксиламином в этиловом спирте при температуре 78 °С синтезировали дикетоксим 4,4'-диацетилдифенилоксида. Время реакции составило 1 час.



Полученный мономер – дикетоксим 4,4'-диацетилдифенилоксида представляет собой кристаллы перламутрового цвета (рисунок 19 в), с выходом целевого продукта 90 %.

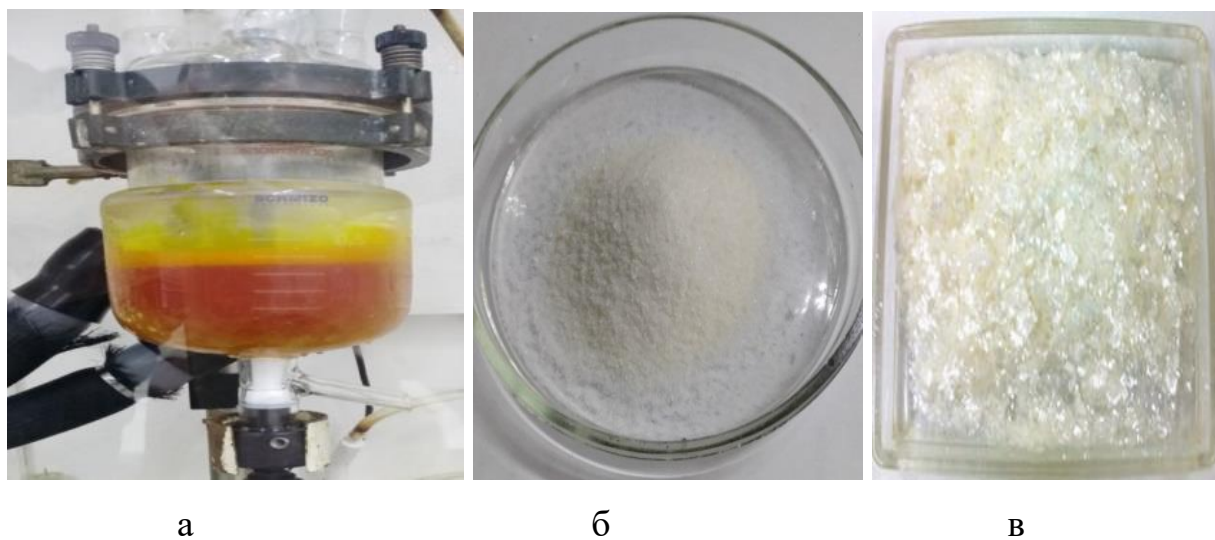


Рисунок 19 – Синтез дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилоксида

Для подтверждения структуры синтезированного мономера были проведены ИК спектроскопические исследования и элементный анализ (таблица 4, рисунок 20).



Таблица 4 – Результаты элементного анализа синтезированных мономеров

Брутто-формула соединения	Элементный анализ*		
	С, %	Н, %	Н, %
4,4'-диацетилдифенилоксид $C_{16}H_{14}O_3$	$\frac{75,14}{75,59}$	$\frac{5,26}{5,51}$	–
Дикетоксим 4,4'-диацетилдифенилоксида $C_{16}H_{16}O_3N_2$	$\frac{67,98}{67,61}$	$\frac{5,42}{5,63}$	$\frac{9,69}{9,86}$

\*В числителе – найдено, в знаменателе – вычислено

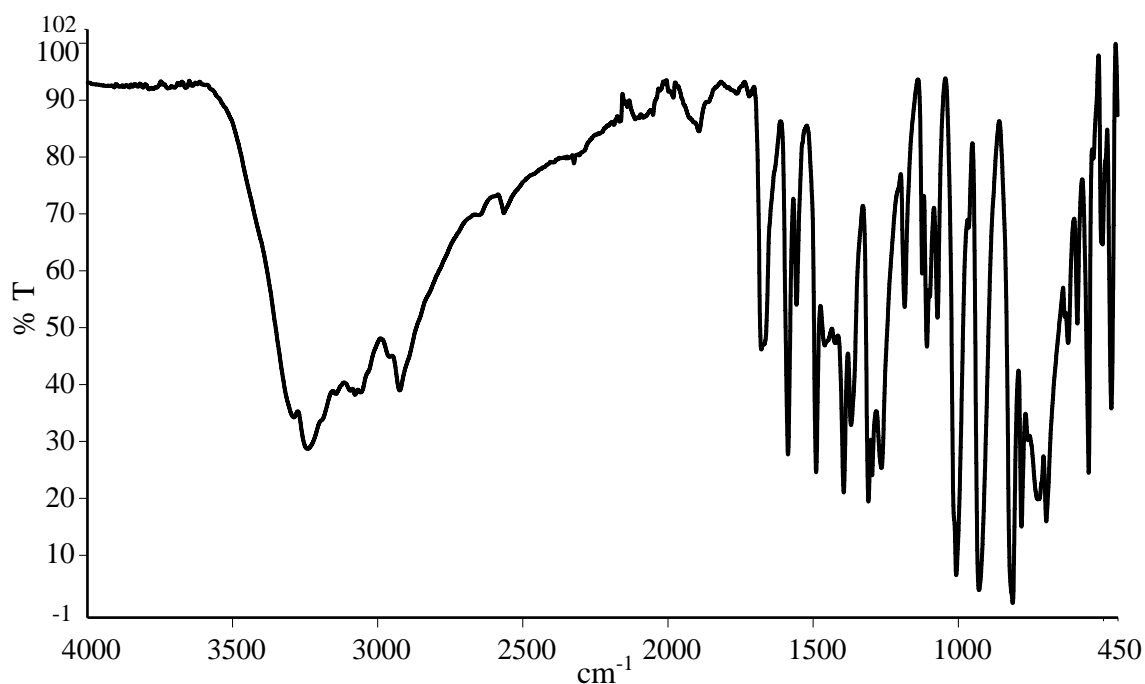


Рисунок 20 – ИК-спектр дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилоксида

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

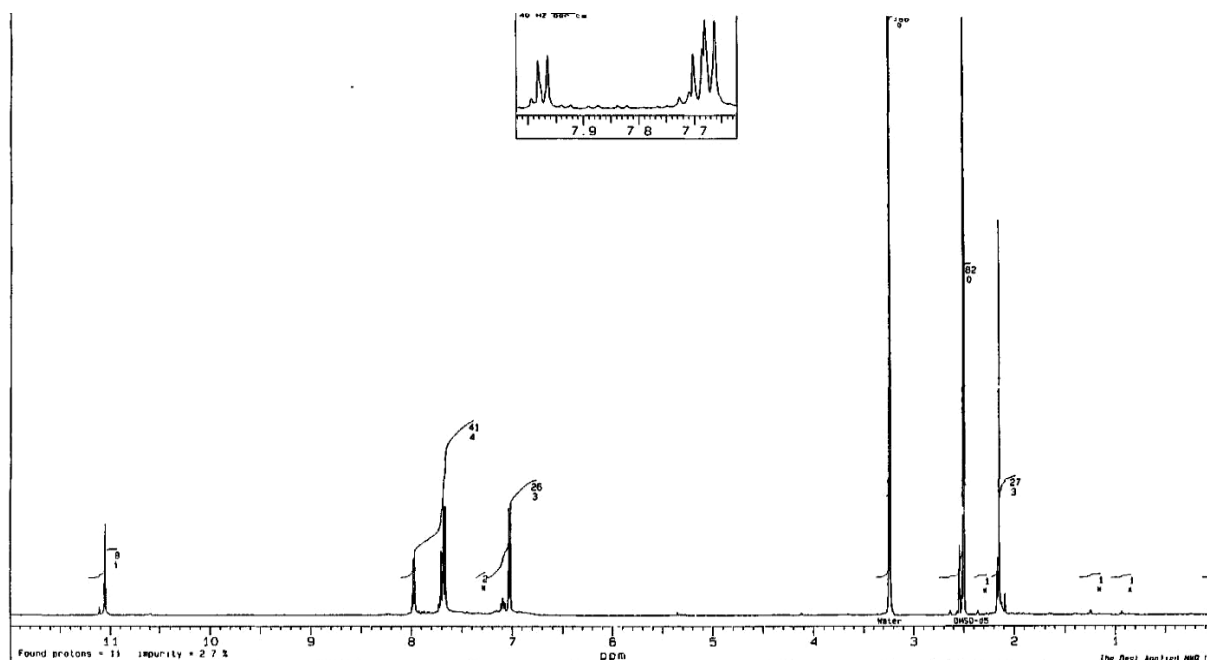


Рисунок 21 – ПМР-спектр дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилоксида

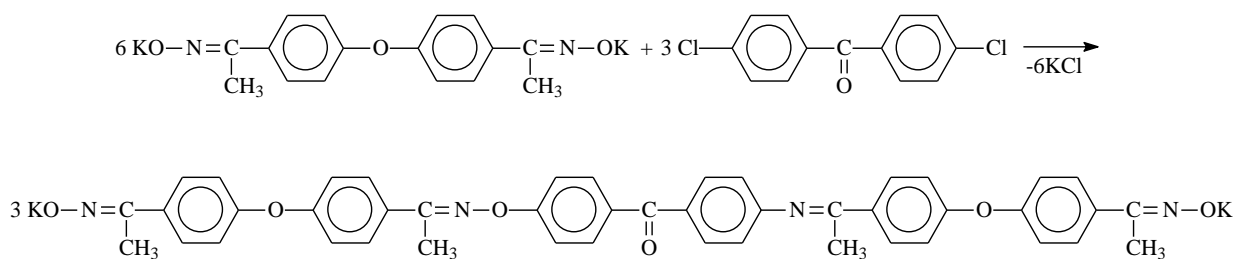
Как видно на рисунке 21, анализ синтезированного дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилоксида методом парамагнитного резонанса подтверждает его структуру, о чем свидетельствуют наблюдающиеся химические сдвиги характерные метильным группам 2,25 м.д., фрагментам  $-N=C-CH_3$ ; протонам ароматического кольца 7,05, 7,7 и 7,95, и  $-OH$ -группам 11,05 м.д.

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

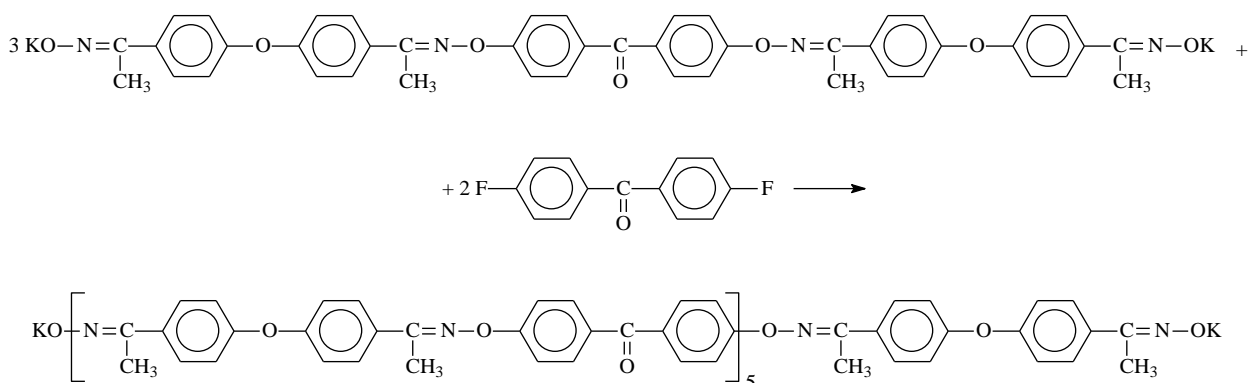
### 3.2 Синтез блоков (n=5) нуклеофильной и электрофильной природы

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





3<sup>я</sup> стадия – синтез дикетоксиматного блока 5 с кето-группами из дикетоксимного димера и 4,4'-ДФДФК (мольное соотношение 3:2)



Таким образом, соблюдалась последовательность мольного соотношения ДКО 4,4'-ДАцДФЭ: 4,4'-дихлордифенилкетон: 4,4'-дифтордифенилкетон (6:3:2 моль).

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

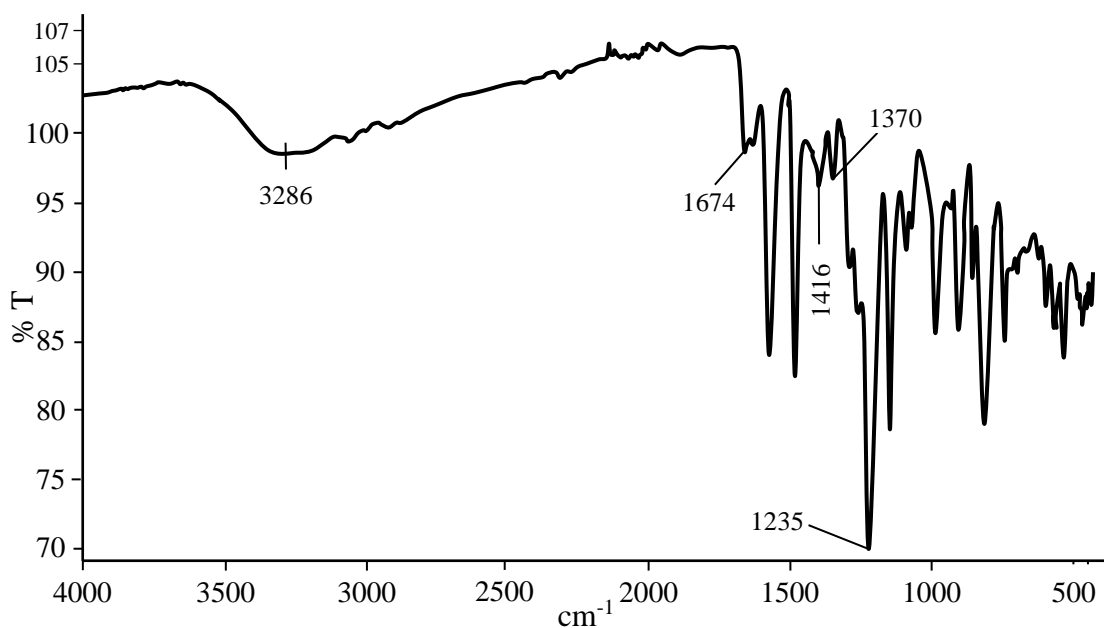


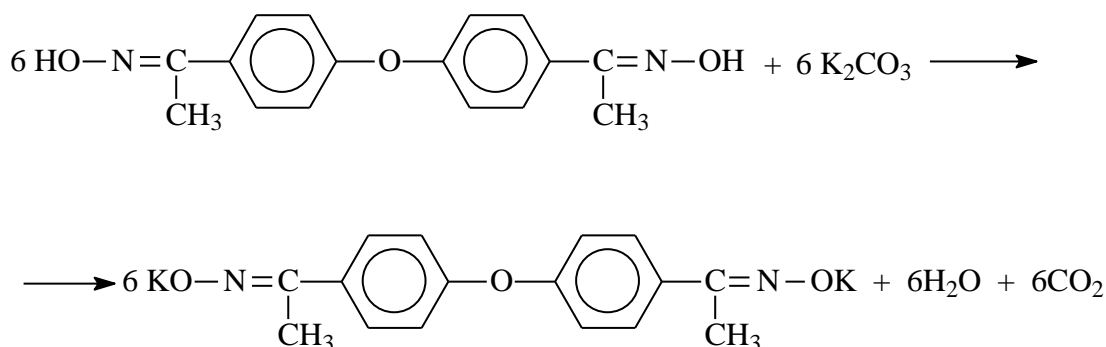
Рисунок 22 – ИК-спектр дикетоксиматного блока 5

В ходе синтеза вышеуказанного соединения загрузку исходных реагентов осуществляли при соблюдении определенной последовательности. Первым загружали дикетоксим 4,4'-ДАцДФЭ, который переводили в реакционноспособный калиевый диоксимат и добавляли к нему 4,4'-дихлордифенилкетон. Синтез блока n=5 осуществлялся путем добавления к полученному димеру более реакционноспособного по сравнению с 4,4'-дихлордифенилкетон 4,4'-дифтордифеникетона.

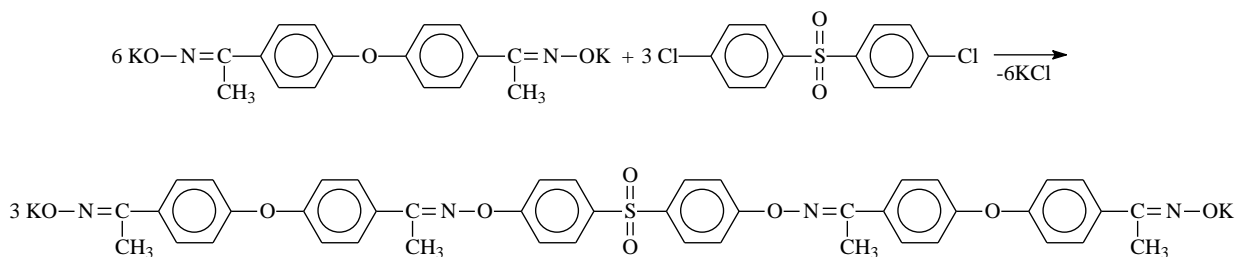
Выбор порядка загрузки мономеров обусловлен недостаточной реакционной способностью ДХДФК на полимерной стадии процесса.

Для постадийного получения блока 5 электрофильной природы мольное соотношение дикетоксим (дифенол): дигалогенпроизводное должно составлять 5:6. В качестве примера здесь представлена схема получения 4,4'-дифторфункционального блока из 4,4'-дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилового эфира, 4,4'-ДХДФС и 4,4'-ДФДФС.

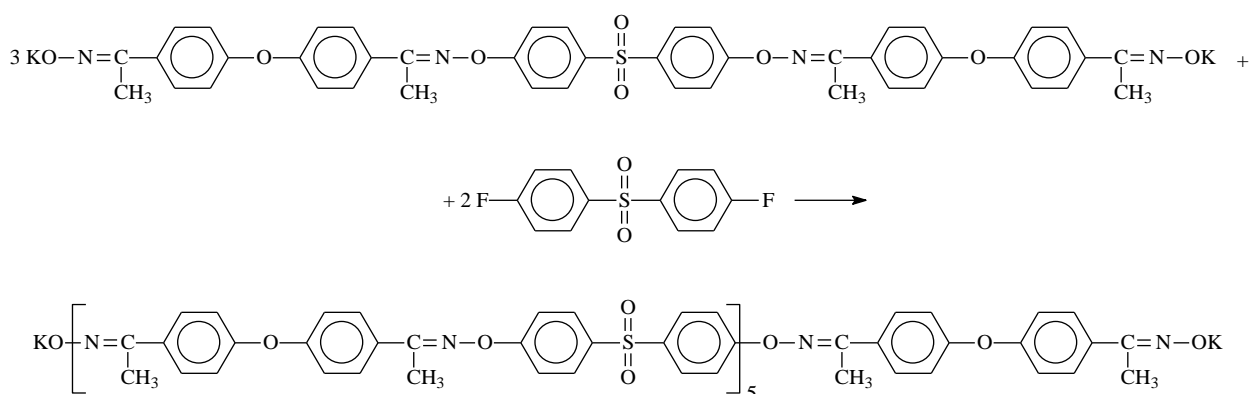
*1<sup>я</sup> стадия предравновесная – синтез дикетоксимного дианиона*



*2<sup>я</sup> стадия – получение блока (n=4) из калиевого диоксимата 4,4'-ДАцДФО и 4,4'-ДХДФС (мольное соотношение 5:4)*



*3<sup>я</sup> стадия – синтез 4,4'-дифторкетоксимного блока (n=5) с кето-группам из блока (n=4) и 4,4'-ДФДФС*



После окончания синтеза реакционную массу высаждали в дистиллированную воду, подкисленную 0,1N раствором HCl. При этом выпадал белый осадок, который отфильтровывали и многократно промывали (рисунок 23). Выход продукта составил 95 %.



Рисунок 23 – Фотография блока (n = 5) с концевыми F-группами

Таким образом, были получены оксиматные блоки (n=5) (см. экспериментальную часть, опыты 2.3.1-2.3.4.) и дифторсодержащие блоки (см. опыты 2.3.5-2.3.8), брутто-формулы которых представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Структура новых синтезированных блоков для получения сополимеров

Брутто формула, сокр. обозначение	Структурная формула
$K_2C_{161}H_{124}N_{12}O_{23}$	$K^{\oplus}[^{\ominus}O-N=C(CH_3)-Ar-C(CH_3)=N-O-Ar']_5O-N=C(CH_3)-Ar-C(CH_3)=N-O^{\ominus\oplus}K$
$K_2C_{156}H_{124}N_{12}S_5O_{28}$	$K^{\oplus}[^{\ominus}O-N=C(CH_3)-Ar-C(CH_3)=N-O-Ar'']_5O-N=C(CH_3)-Ar-C(CH_3)=N-O^{\ominus\oplus}K$
$C_{152}H_{118}N_{10}S_6O_{27}F_2$	$F[-Ar''-O-N=C(CH_3)-Ar-C(CH_3)=N-O-]_5-Ar''-F$
$C_{158}H_{118}N_{10}O_{21}F_2$	$F[-Ar'-O-N=C(CH_3)-Ar-C(CH_3)=N-O-]_5Ar'-F$
$C_{132}H_{88}S_{11}O_{32}F_2$	$F[-Ar''-O-Ar''-O-]_5Ar''-F$

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

Структура синтезированного блока n=5 с концевыми –F группами была подтверждена с помощью ИК-спектроскопии (рисунок 24): в области 1584 и 1486  $cm^{-1}$  проявляются полосы поглощения, характерные для скелетных колебаний ароматических углерод-углеродных связей и полосы поглощения, вызванные симметричными и асимметричными колебаниями группы  $SO_2$  в области 1321  $cm^{-1}$ , 1297  $cm^{-1}$  и 1148  $cm^{-1}$ . Характеристические полосы связи (Ph–F) проявляются в области 1104  $cm^{-1}$ .

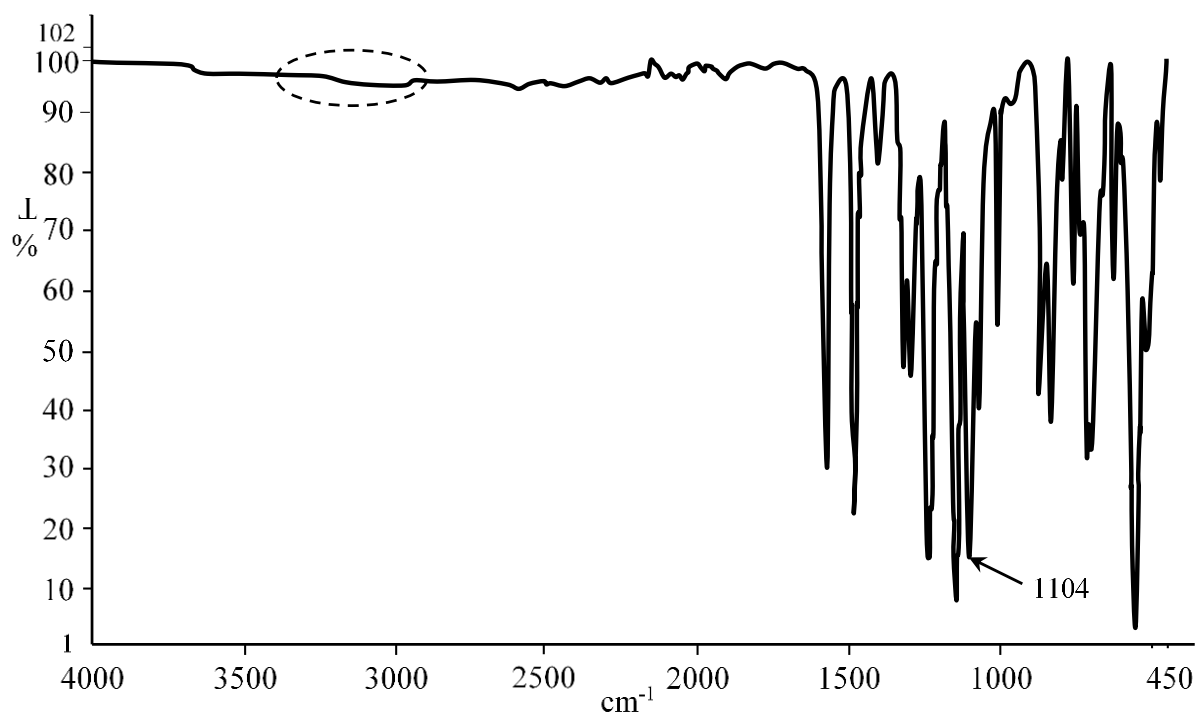


Рисунок 24 – ИК-спектр дифторсодержащего блока с  $n = 5$  на основе ДГДФС, ДХДФС и ДФДФС

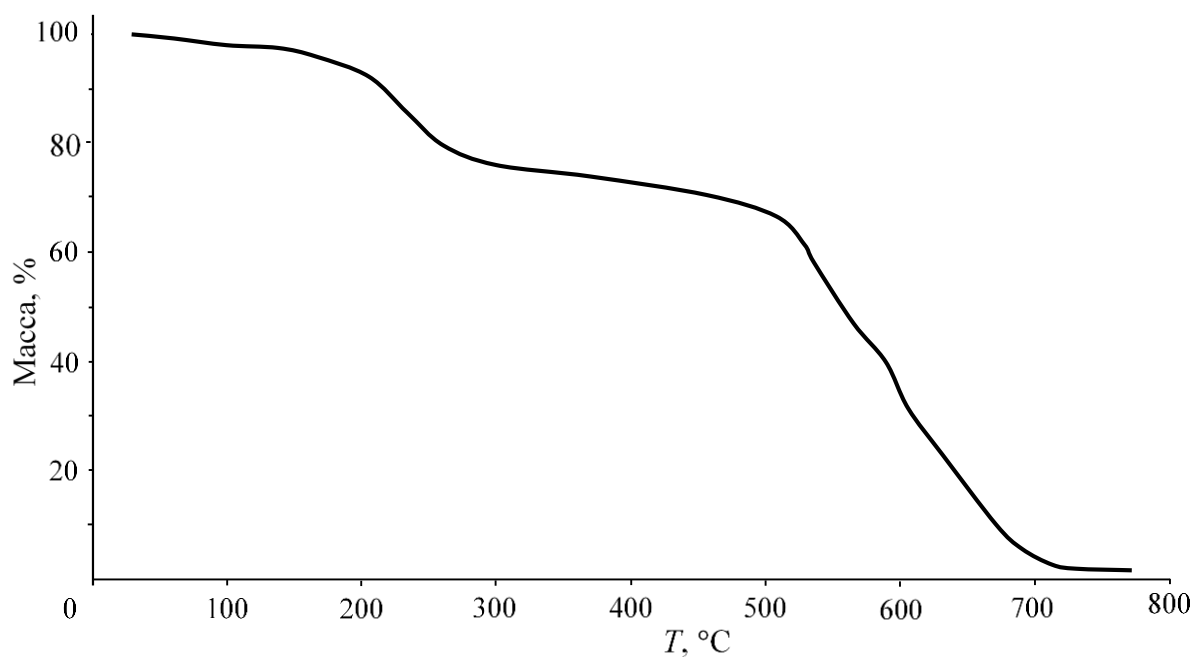


Рисунок 25 – Термогравиметрическая кривая дикетоксимного блока 5 (опыт 2.3.1)

Синтезированные блоки изучены методом термогравиметрического



анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии. Как видно на рисунке 25, полученные соединения характеризуются высокой термостойкостью, 10 % потеря массы начинается при температурах выше 200 °С, 30 и 50 % массы теряются только при температурах 450 и 540 °С соответственно.

### **3.3 Синтез простых полиэфиров и блок-сополиэфиров**

Отличительной особенностью блок-сополимеров поликонденсационного типа является возможность получения полимеров, содержащих блоки полимеров разнообразной природы: жесткие и гибкие, ароматические и алифатические, органические и неорганические, насыщенные и ненасыщенные и т. д.

Основным фактором, обуславливающим высокую молекулярную массу синтезируемого полимера, является глубина превращения реакционных центров. В связи с этим растворитель, который используется при поликонденсации, должен обеспечивать условия, которые способствовали бы полному протеканию реакции между реакционными центрами.

Для синтеза блок-сополиэфиров реакцией нуклеофильного замещения наиболее предпочтительными являются апротонные диполярные растворители, в связи с хорошей растворимостью в них исходных мономеров, образующихся дифенолятов дикетоксимов, бисфенолов, олигомеров с концевыми дикетоксиматными, дифенолятными и дигалогеновыми группами и высокомолекулярного полимера. Особенность использования апротонных диполярных растворителей заключается в их способности сольватировать растворенные ионные соединения, в основном катионы, при этом анионы остаются относительно свободными и сильно реакционноспособными. В результате у нуклеофила увеличивается нуклеофильность, что приводит к очень сильному увеличению скорости поликонденсации.

Тип кетоксимата фенолята оказывает существенное влияние на синтез простых ароматических эфиров реакцией нуклеофильного замещения. С целью получения дикетоксиматов, дифенолятов, используемых в данном синтезе чаще всего применяют гидроксиды, карбонаты или бикарбонаты натрия и калия. Калиевый дифенолят более активный по сравнению с натриевым при получении простых ароматических полиэфиров на основе ароматических дихлорпроизводных.

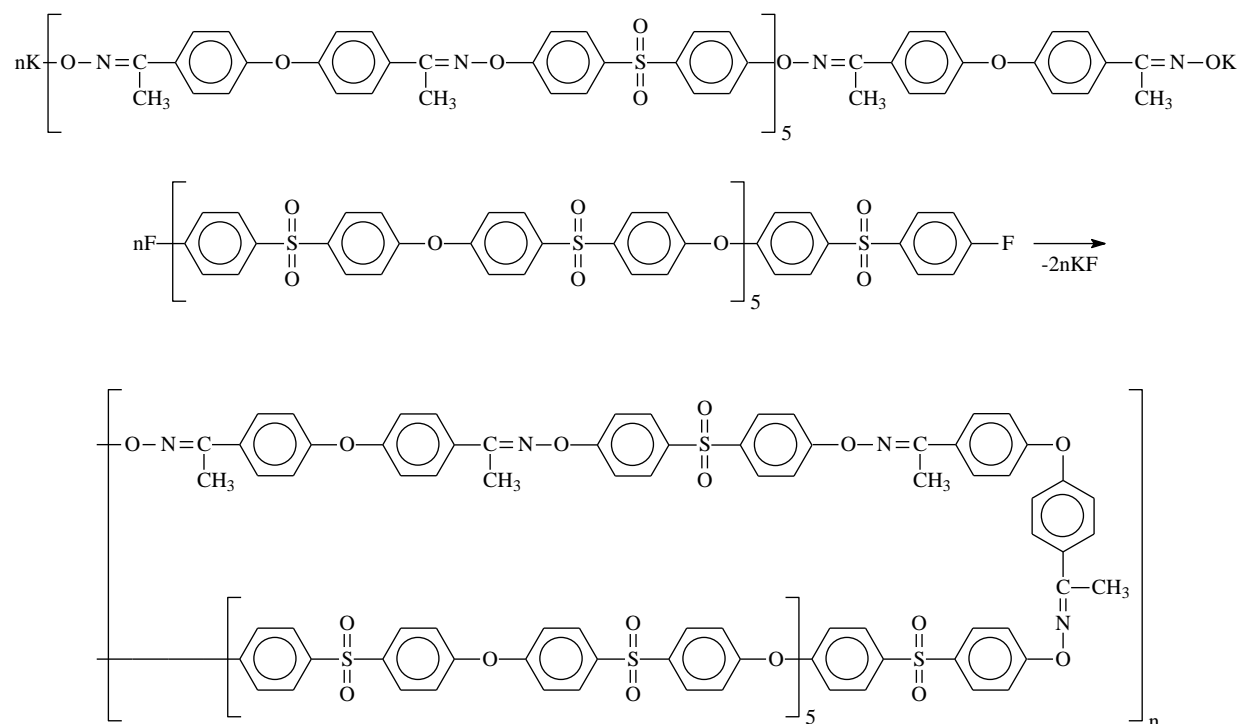
Кроме выбора растворителя и исходных мономеров, строение которых определяет их реакционную способность, большую роль играет соблюдение стехиометрического соотношения мономеров, инертные условия синтеза и полное удаление воды из реакционной среды. Вода, даже в очень малых количествах, препятствует образованию полимера высокой молекулярной массы, т.к. способствует протеканию побочной конкурирующей реакции гомо- и гетеросопряжения. Гидроксид калия, который является продуктом гидролиза бисфенольных дифенолятов, способствует образованию неактивных концевых групп за счет отщепления лабильного атома галогена от галогенпроизводного соединения, что приводит к нарушению стехиометрического соотношения мономеров. Необходимо также избегать доступа воздуха в реакционную массу, поскольку дифеноляты бисфенолов щелочных металлов легко окисляются.

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

Для получения блок-сополиэфирсульфоноксимата на следующем этапе, к полученному сульфоноксиматному блоку-5, добавляли заранее

синтезированный эфирсульфовый блок-5 с концевыми фтор - группами. По окончании синтеза реакционную массу высаждали в дистиллированную воду, подкисленную 0,1 N раствором соляной кислоты.

В качестве примера здесь представлена схема получения блоксополиэфирсульфоноксимата:



К полученному дикетоксиматному блоку с  $n=5$  на основе ДКО 4,4'-ДАцДФЭ, 4,4'-дихлордифенилсульфона и 4,4'-дифтордифенилсульфона прилили раствор в ДМСО эквимольного количества блока 5 с концевыми F-группами. После завершения синтеза полученную реакционную массу остужали до комнатной температуры и высаживали в подкисленную соляной кислотой дистиллированную воду, (рисунок 17). Синтезированный нами блоксополиэфирсульфоноксимат содержит в основной цепи сульфоновые группы, простую эфирную связь, а также остаток дикетоксима с кислородным мостиком и группировками  $-\text{C}=\text{N}(\text{CH}_3)-\text{O}-$ .

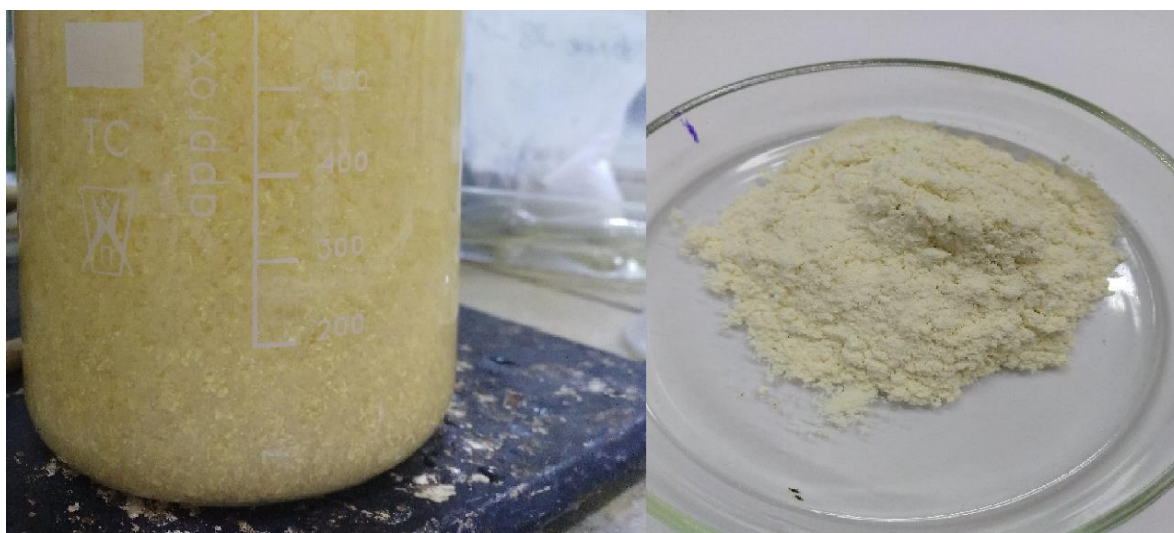


Рисунок 26 – БсПЭСО, высаженный в воду, и высушенный порошок

Данные по приведенной вязкости синтезированных блок-сополимеров, представленные в таблице 6, говорят о полноте протекания реакции блоксополиконденсации в оптимальных условиях синтеза.

Брутто- и структурные формулы синтезированных полиэфиров и блок-сополиэфиров (опыты 2.4.1-2.4.6) представлены в таблице 7.

Таблица 6 – Значения приведенной вязкости и результаты термического анализа синтезированных блок-сополимеров

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

Брутто- и структурные формулы синтезированных полиэфиров и блок-сополиэфиров (опыты 2.4.1-2.4.6) представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Блок-сополимеры и полимеры

Брутто формула, сокр. обозначение	Структурная формула
БсПЭСО C <sub>288</sub> H <sub>212</sub> N <sub>12</sub> S <sub>16</sub> O <sub>60</sub>	$-\{[O-N=C(CH_3)-Ar-C(CH_3)=N-O-Ar'']_5O-N=C(CH_3)-$ $-Ar-C(CH_3)=N-O-Ar''-[O-Ar''-O-Ar'']_5-\}_n$
БсПЭКСО C <sub>293</sub> H <sub>212</sub> N <sub>12</sub> S <sub>11</sub> O <sub>55</sub>	$-\{[O-N=C(CH_3)-Ar-C(CH_3)=N-O-Ar']_5O-N=C(CH_3)-$ $-Ar-C(CH_3)=N-O-Ar''-[O-Ar''-O-Ar'']_5-\}_n$

здесь Ar= C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; Ar' = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C(O)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; Ar'' = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

Блоксополимеры эфироксиматов хорошо растворяются в хлористом метиле, хлороформе, диметилсульфоксиде, N,N-диметилацетамиде, образуют пленки из раствора в хлороформе, имеют приведенные вязкости в хлороформе 0,3-0,35 дл/г.

Методы элементного анализа и ИК-спектроскопии подтвердили строение полученных полимеров (таблица 8, рисунок 27).

Таблица 8 –Результаты элементного анализа блок-сополиэфироксиматов

Сокращенное название Элементарное звено	Элементный анализ*				
	C,%	H,%	N,%	S,%	O,%
БсПФЭСО C <sub>288</sub> H <sub>212</sub> N <sub>12</sub> S <sub>16</sub> O <sub>60</sub>	$\frac{65,03}{65,11}$	$\frac{4,12}{3,99}$	$\frac{3,02}{3,16}$	$\frac{9,73}{9,65}$	$\frac{-}{18,09}$
БсПФЭКСО C <sub>293</sub> H <sub>212</sub> N <sub>12</sub> S <sub>11</sub> O <sub>55</sub>	$\frac{68,72}{68,56}$	$\frac{4,21}{4,13}$	$\frac{3,33}{3,28}$	$\frac{6,76}{6,86}$	$\frac{-}{17,17}$

\* В числителе – найдено, в знаменателе – вычислено

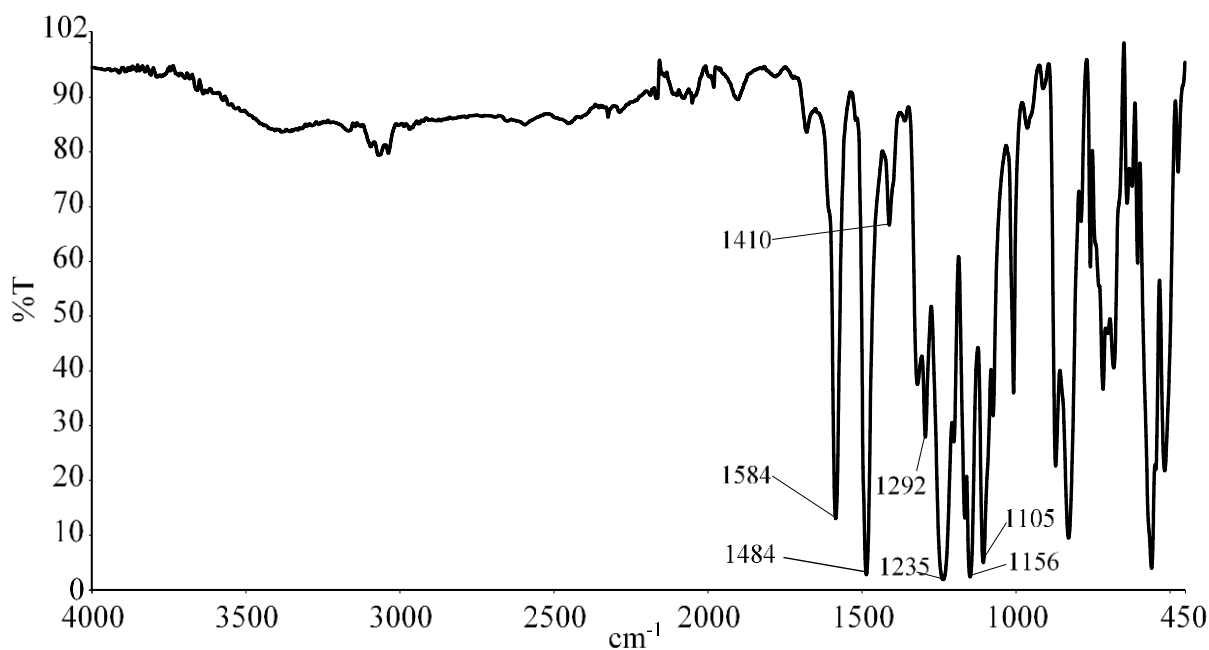


Рисунок 27 – ИК-спектр блок-сополифениленэфирсульфоноксимата (БсПФЭСО)

На ИК-спектре синтезированного БсПФЭСО (рисунок 18) в области 1584, 1484 и 1292  $\text{cm}^{-1}$  присутствуют полосы поглощения скелетных колебаний ароматических углерод-углеродных связей; характерные полосы поглощения в области 1235  $\text{cm}^{-1}$  свидетельствуют о наличии простой эфирной связи (Ph–O–Ph). Кетоксиматная группировка ( $>\text{C}=\text{N}-\text{O}-$ ) проявляется в области 1410  $\text{cm}^{-1}$ ; полосы поглощения в области 1105 и 1156  $\text{cm}^{-1}$  свидетельствуют о наличии  $-\text{SO}_2-$  группы.

Для БсПФЭСКО на ИК-спектрах (рисунок 28) в области 1578, 1485 и 1283  $\text{cm}^{-1}$  присутствуют полосы поглощения скелетных колебаний ароматических углерод-углеродных связей; характерные полосы поглощения в области 1238  $\text{cm}^{-1}$  свидетельствуют о наличии простой эфирной связи (Ph–O–Ph), кетоксиматная группировка ( $>\text{C}=\text{N}-\text{O}-$ ) проявляется в области 1411  $\text{cm}^{-1}$ ; полосы поглощения в области 1105 и 1156  $\text{cm}^{-1}$  свидетельствуют о наличии  $-\text{SO}_2-$  группы. Для БсПФЭСКО появляется полоса поглощения в области 1653  $\text{cm}^{-1}$ , характерная для кето-группы в ароматических соединениях.

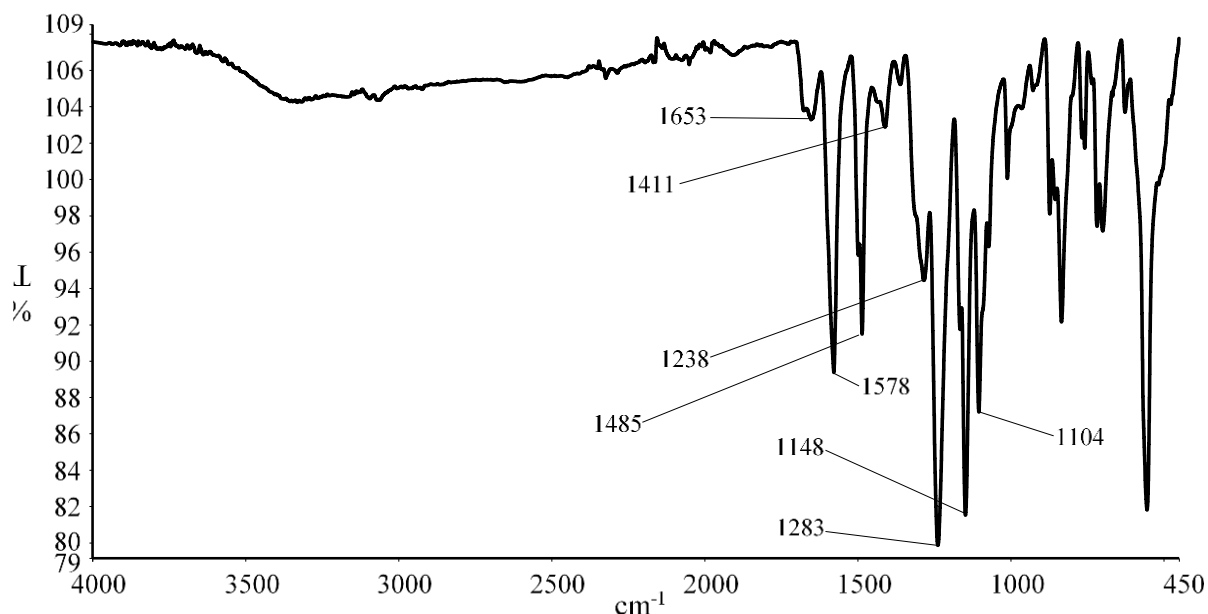


Рисунок 28 – ИК-спектр блок-сополифениленэфирсульфонкетонксимата (БсПФЭСКО)

БсПФЭСКО и БсПФЭСКО хорошо растворяются в хлористом метиле, хлороформе, 1,2-дихлорэтане, N,N-диметилформамиде, N,N-диметилацетамиде, N-метилпирролидоне, ДМСО, образуют пленки из раствора в хлороформе. Для БсПФЭСКО и БсПФЭСКО определена приведенная вязкость в хлороформе, данные термогравиметрического анализа (таблица 7).

### 3.4 Свойства наноразмерного унимодального бентонита-Э, полученного электрохимическим методом

Ведущим трендом в последние годы является получение функциональных нанокомпозитов. Имеется множество работ, посвященных полимерным нанокомпозитам, среди которых особое место занимают слоистосиликатные [1-4]. Интерес к этим композитам обусловлен сочетанием в одном материале таких ценных свойств как термо- и огнестойкость, повышенные деформационно-прочностные и барьерные свойства.

Очевидно, что в формировании свойств композита определяющая роль принадлежит качеству наполнителя, а именно, степени его очистки.

Выделение наноразмерной составляющей, в частности монтмориллонита из природного бентонита по традиционному способу является весьма трудоемким многостадийность процесса и его длительность, а также большие энергетические и материальные затраты приводят к потере большей доли ММТ фракции и расходу воды [5,6].

С целью сокращения технологических стадий процесса выделения ММТ фракции из природной глины, нами были использованы метод отмучивания бентонитовой глины с использованием гидроциклона [5] и разработанный электрохимический способ.

Предлагаемый комплекс очистки природного бентонита позволяет исключить ряд трудоемких стадий (длительное отмучивание, обработка серной кислотой, дополнительная промывка).

С использованием указанных методов выделен ряд образцов ММТ из природного бентонита. В таблице 9 приведены результаты волюмометрических исследований полученных образцов на содержание карбонатов.

Таблица 9 – Содержание карбонатов в ММТ, выделенном из бентонита месторождения Герпегеж

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

$\omega$  сред. масс %CO<sub>2</sub> – образцы 1,2 без электрохимической обработки

$\omega \%*$  сред. масс %CO<sub>2</sub> – образцы 3-5 после электрохимической обработки (осаждены на свинцовых анодах)

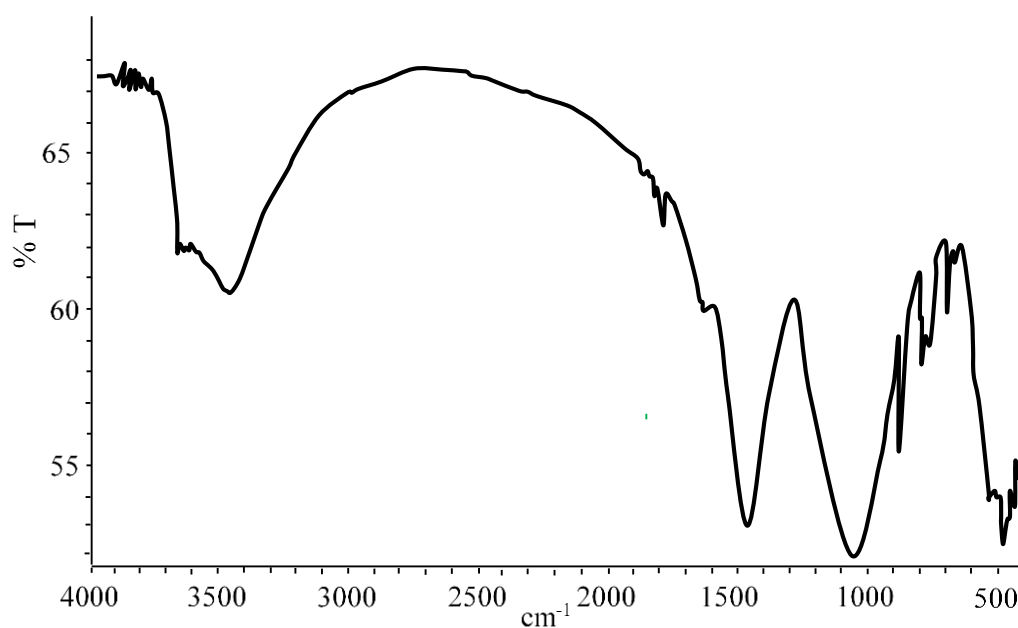
$\omega$  сред. масс %CO<sub>2</sub>:  $\omega \%*$  сред. масс %CO<sub>2</sub>  $\approx$  17,764:1,764  $\approx$  10 раз.

Стандарт для сравнения CaCO<sub>3</sub> (х.ч.) [8].

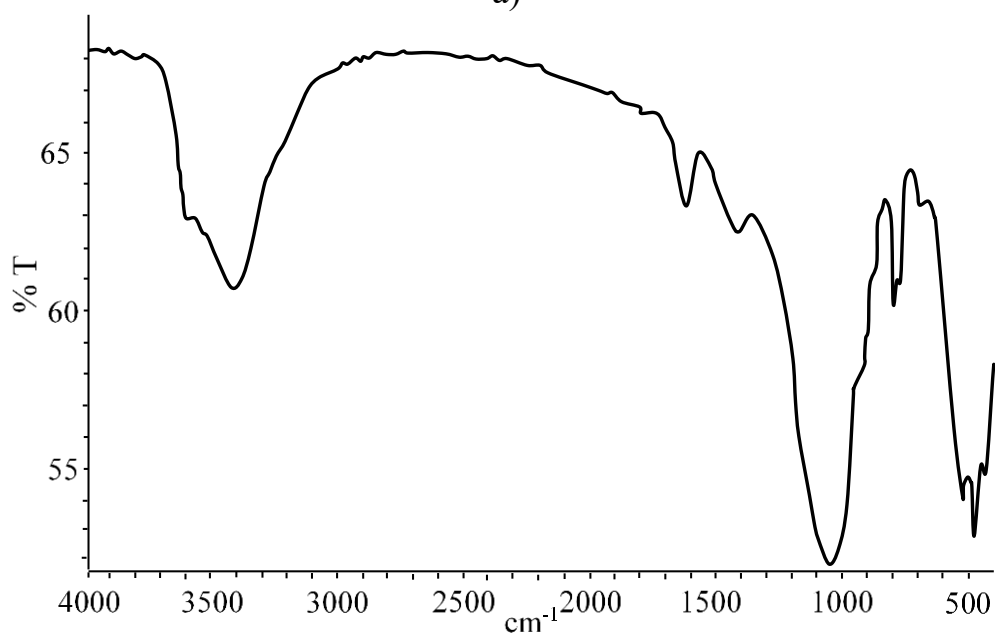
Выделенные образцы ММТ изучены методом ИК-спектроскопии



(рисунок 29), которые подтвердили данные волюмометрического анализа.



а)



б)

Рисунок 29 – ИК-спектры образцов: а) ММТ; б) бентонита-Э

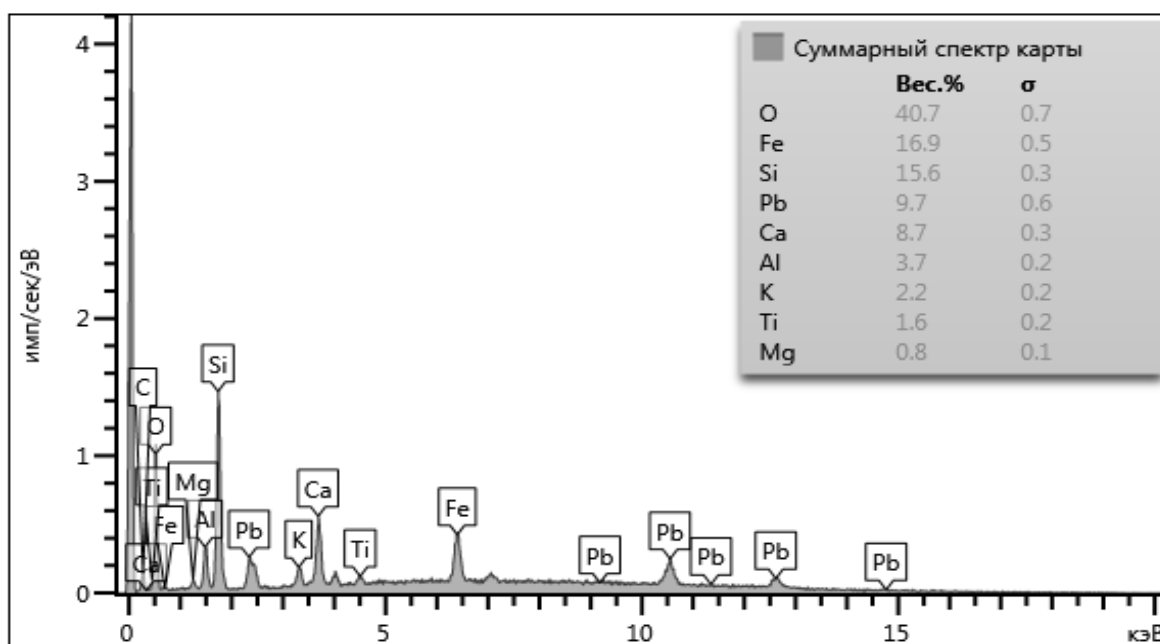
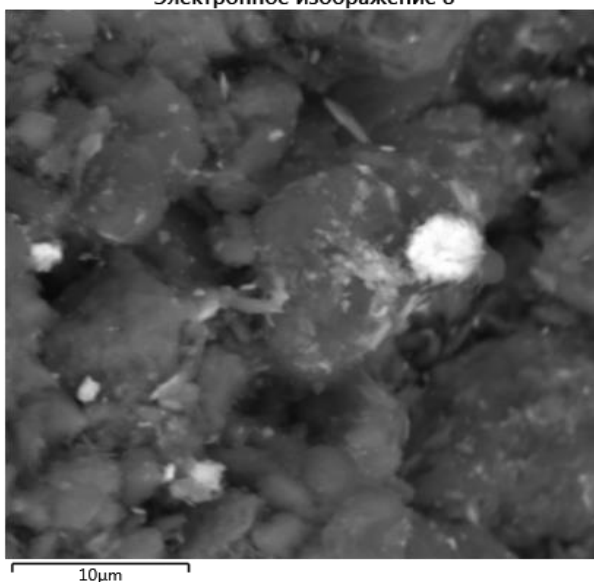
Сравнение ИК-спектров образцов 1-2 и 3-5 демонстрирует значительное сокращение карбонатов металлов в образце, обработанном электрохимическим способом (пики в области 769, 1417  $\text{cm}^{-1}$  характерные для карбонатов [9] снижают свою интенсивность и сохранении все

характеристических полос ММТ)

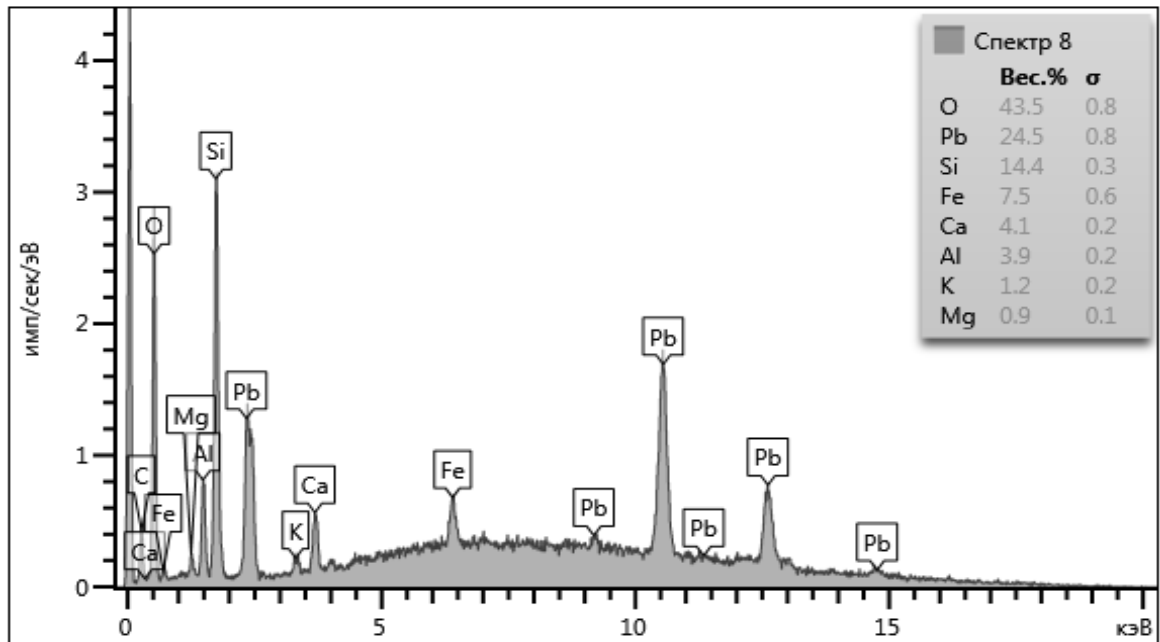
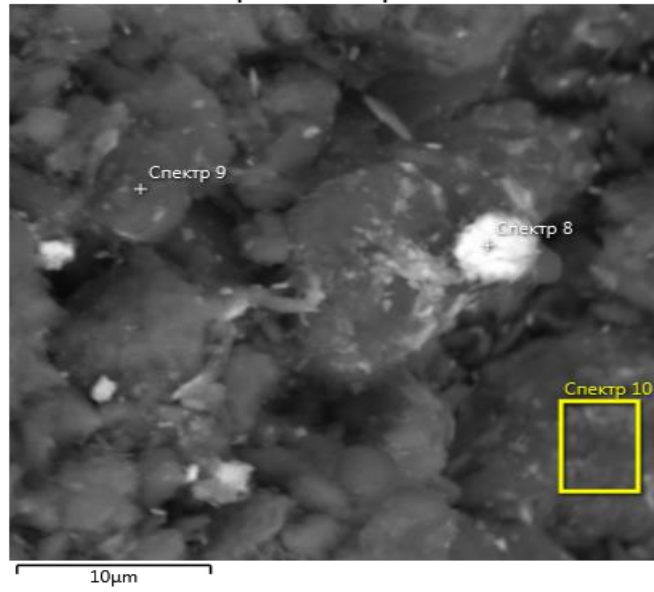
Полученные результаты подтвердили большую (в 10 раз) эффективность предложенного электрохимического способа выделения ММТ из природного бентоната по сравнению с традиционным методом.

Наблюдаются существенные отличия в цвете полученного ММТ в зависимости от используемого анода. Медный анод, образуя гидроксид меди (II), придавал монтмориллону голубоватый цвет, в случае же использования свинцового анода глинистый минерал приобретал сероватый оттенок, что говорило об образовании гидроксида свинца (II) [11].

Электронное изображение 8



Электронное изображение 9



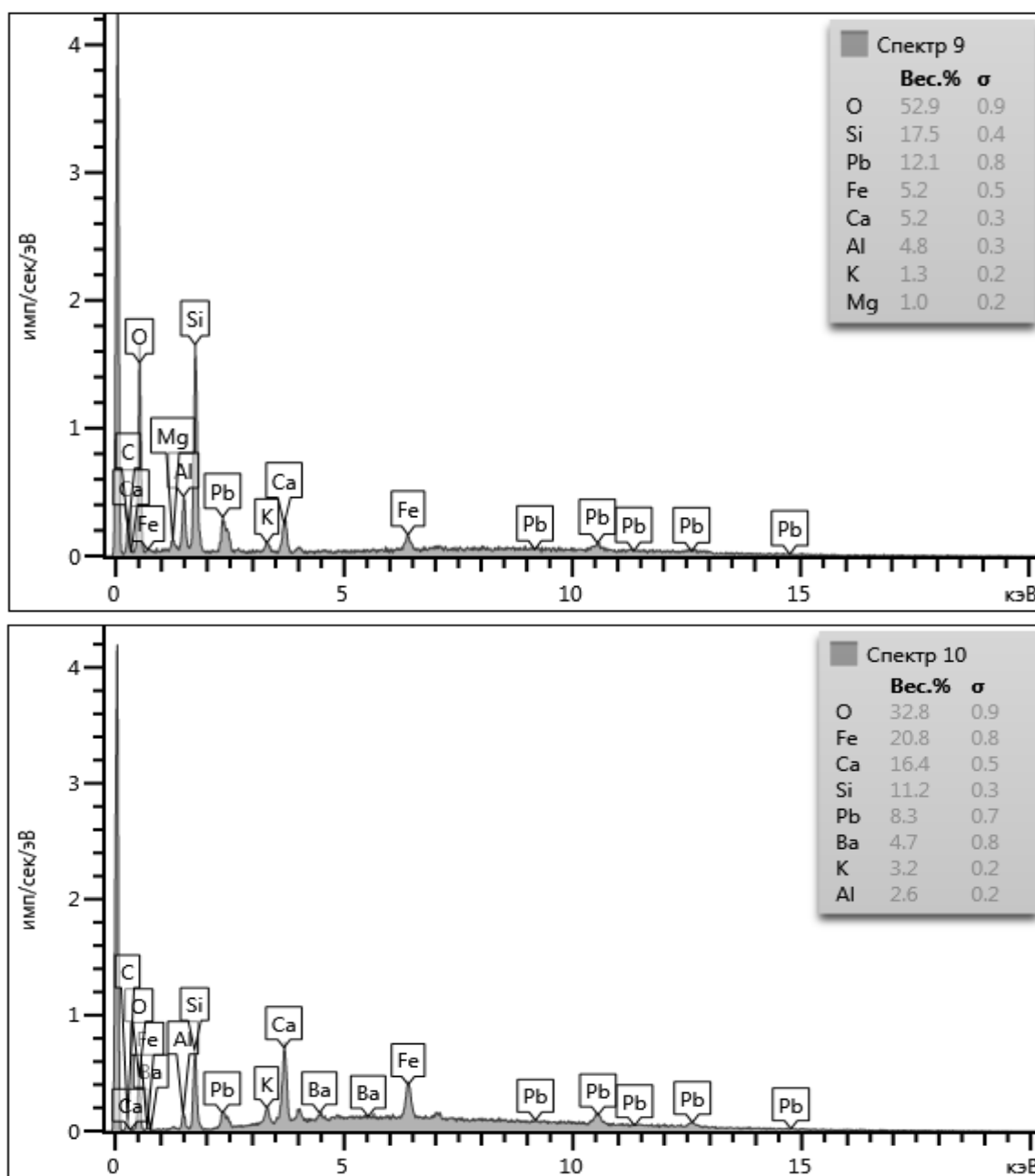


Рисунок 30 – микрофотографии СЭМ и химический анализ бентонита-Э

С целью подтверждения образования оксидов свинца и меди был проведен рентгеновский микроанализ ММТ, полученного электрохимическим способом. Показано, что суммарно содержание Pb в образце составило 9,7 вес. % (рисунок 30). Анализ же конкретных участков показал (спектры 8,9,10), что содержание свинца в них составляет 24,5; 12,1; 8,3 вес. % соответственно. Так как гидроксид свинца малорастворимое в воде вещество, скопление его в конкретных участках образца можно объяснить агломерацией

частиц.

На рисунке 22 представлена кривая распределения частиц монтмориллонитовой глины, выделенной из природного бентонита на гидроциклонной установке.

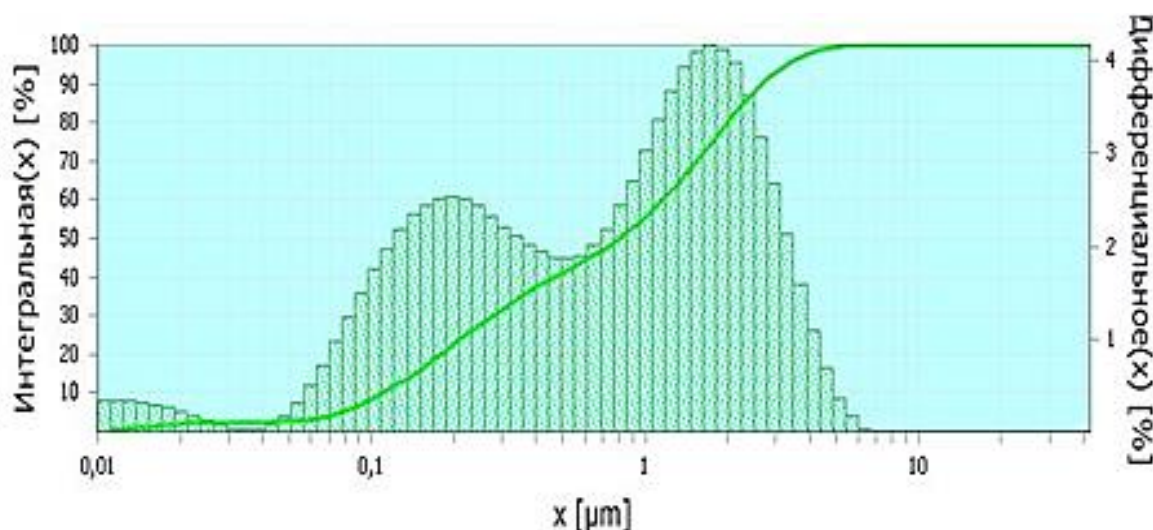


Рисунок 31 – Кривая распределения частиц монтмориллонитовой глины

Как видно (рисунок 31), ММТ после гидроциклона имеет широкую область рапредения частиц по размерам с тремя пиками в области от 0,01 до 9 мкм. Разброс по размерам частиц составляет от 14 до 1750 нм. НАДО УТОЧНИТЬ ЭТИ ЦИФРЫ!

Совершенно другая картина наблюдается при электрохимическом методе обработки. Здесь (рисунок 32) мы видим более узкое распределение частиц по размерам и два пика в области от 0,02 до 0,55 мкм, причем первый пик практически не выражен и можно говорить об унимодальном распределнии частиц. Распределение частиц по размерам лежит в области от 35 до 140 нм.

Состав ММТ, выделенного с использованием электрохимического способа, дополнительно изучен методами рентгеноструктурного и термического анализа (рисунок 33).

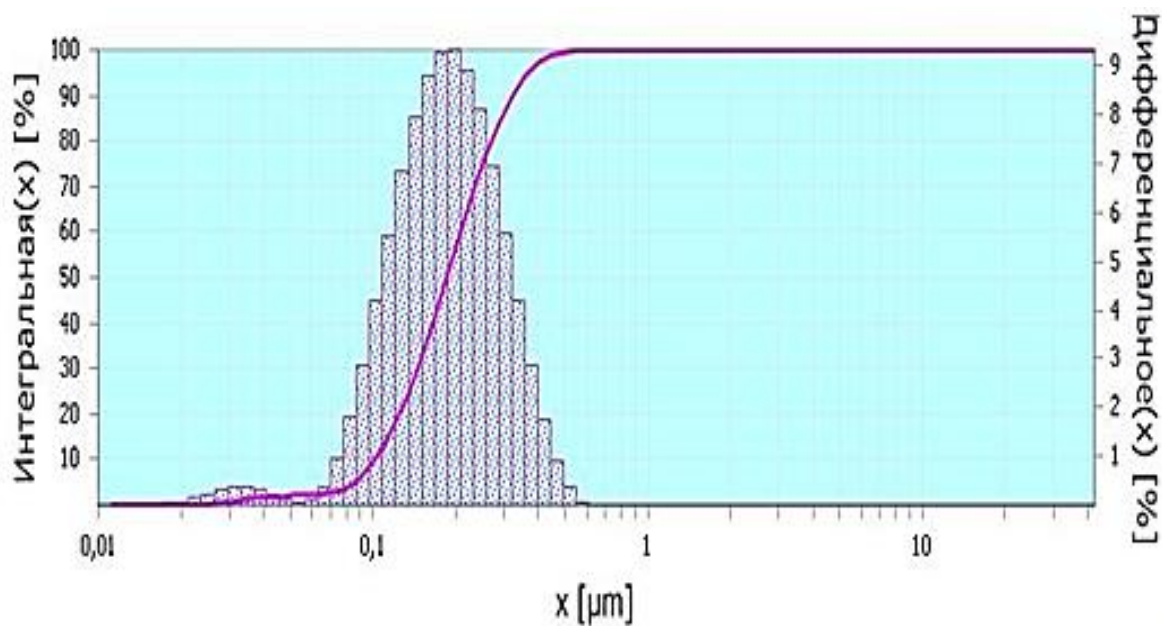
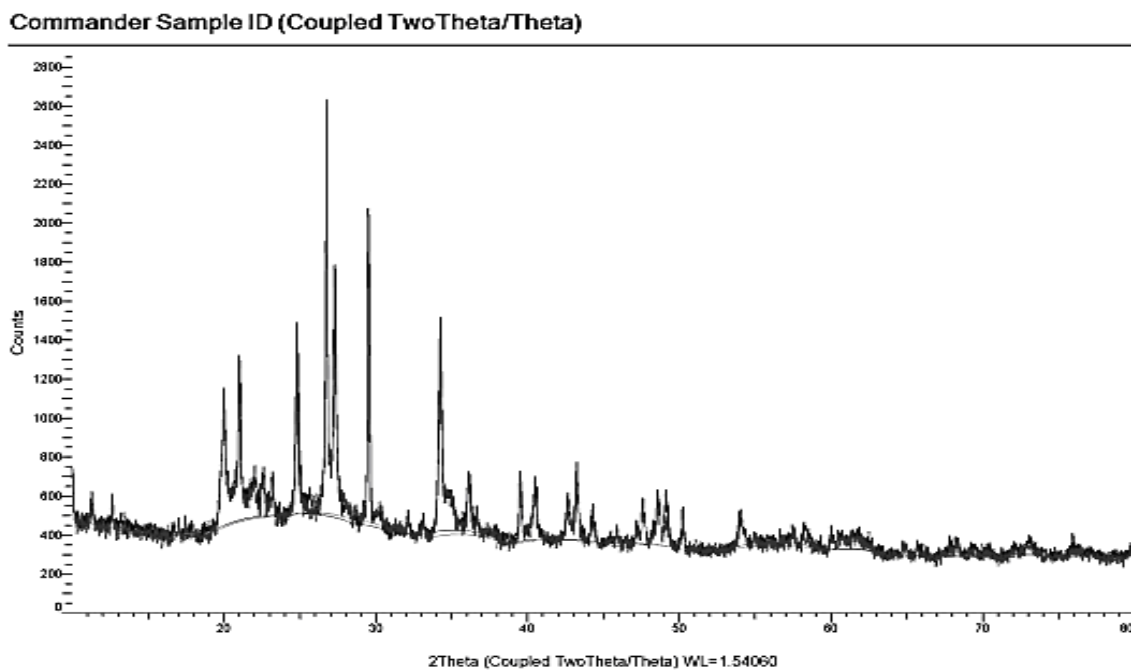
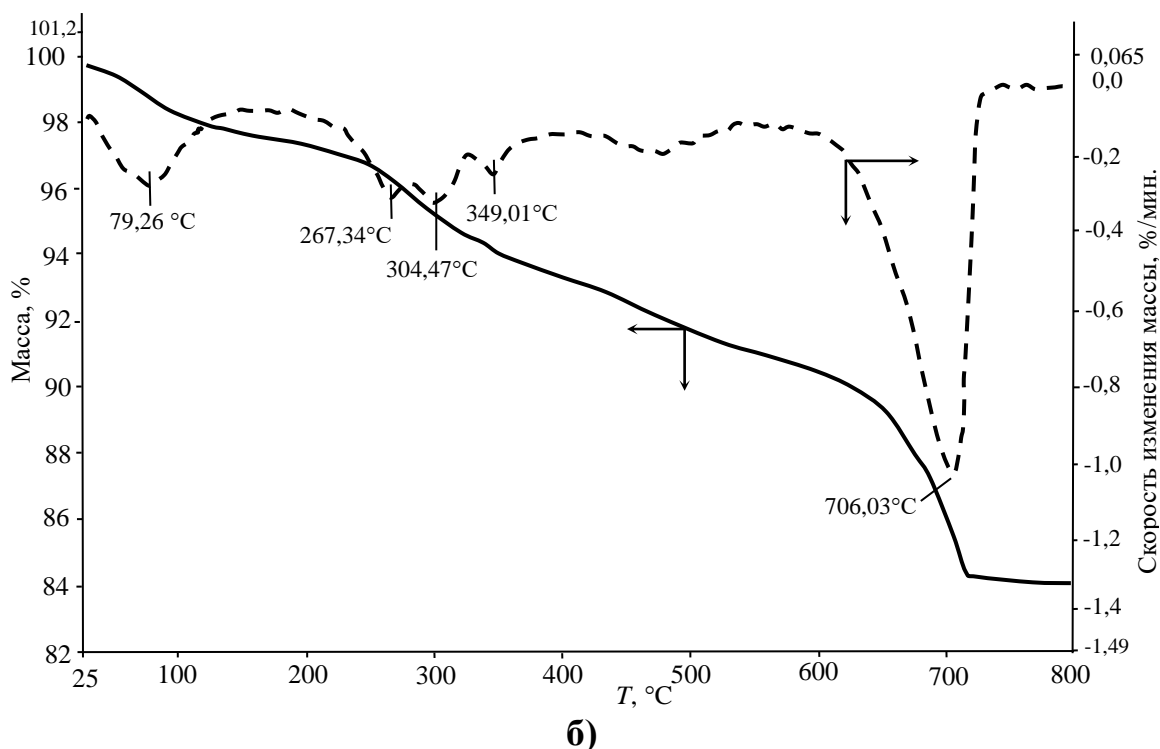


Рисунок 32 – Кривая распределения частиц монтмориллонита, дополнительно обработанного электрохимическим способом

Рентгеноструктурный анализ подтвердил данные элементного анализа полученные ранее, о содержании в ММТ (бентоните-Э) гетита  $\text{FeO}(\text{OH})$  (состав  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 90 %;  $\text{H}_2\text{O}$  – 10 %).



a)



**б)**  
 Рисунок 33 – Дифрактограмма (а) и термограмма (б)  
 образца воздушно-сухого бентонита-Э

Термический анализ показал наличие в структуре бентонита-Э связанной воды (рисунок 33 б), что подтверждается пиками в области 35-145 °С на кривой ТГ. Пики в области 230-530 °С соответствуют дегидратации гетита и диссоциации сидерита.  $\text{FeCO}_3$  разлагается в области 325-365 °С с пиком при 349 °С, что соответствует литературным данным [11]. Известно, что сидерит разлагается при температуре 350-450 °С с переходом оксида железа (II) в  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и выделением оксидов углерода.

Таким образом, можно заключить, что выделение монтмориллонитовой фракции посредством электрохимического метода позволяет упростить технологию ее получения, исключая при этом стадию обработки глины соляной кислотой и  $\text{NaCl}$  (нет необходимости для получения  $\text{Na}^+$ -активированного монтмориллонита), что способствует непрерывности процесса очистки природной глины.

### **3.5 Модификация промышленного полифениленэфирсульфона марки Radel R новыми блок-сополимерами, содержащими оксиматные группы, и наноразмерным унимодальным бентонитом-Э**

Простые ароматические полигетероарилены, а также композиты на их основе характеризуются высокими термическими и прочностными характеристиками, благодаря чему данный класс полимеров находит широкое применение в стратегически важных отраслях промышленности.

Ранее с участием автора работы был синтезирован ряд простых на основе оксиматсодержащих полимеров, в частности, полифениленэфирформальдоксиматы и полиарилатоксиматы, которые, оказались эффективными модификаторами промышленных термопластов, таких, как полиэтилентерефталат и полибутилентерефталат [1].

С учетом полученных данных представляло интерес синтезировать модификаторы, содержащие дополнительные функциональные группы, повышающие совместимость с промышленными аналогами ароматических полигетероариленов, а именно, блоксополифениленэфирсульфоноксимат (БсПФЭСО) и блоксополифениленэфирсульфонкетоноксимат (БсПФЭСКО).

С целью наилучшего совмещения данных модификаторов с полимерной матрицей были синтезированы блоксополифениленэфирсульфоноксимат (БсПФЭСО) и блоксополифениленэфирсульфонкетоноксимат (БсПФЭСКО) со степенью конденсации блоков  $n=5$  и сочетающие в себе блоки фениленэфирсульфоноксимата, фениленэфиркетоноксимата с блоками фениленэфирсульфоната, фениленэфиркетоната. Синтез блок-сополимеров осуществлялся реакцией нуклеофильным замещением в диметилсульфоксиде (ДМСО) блоков с концевыми калиевыми диоксиматными группами и блоков с концевыми дифторгруппами при их эквимольном соотношении по механизму нуклеофильного замещения.



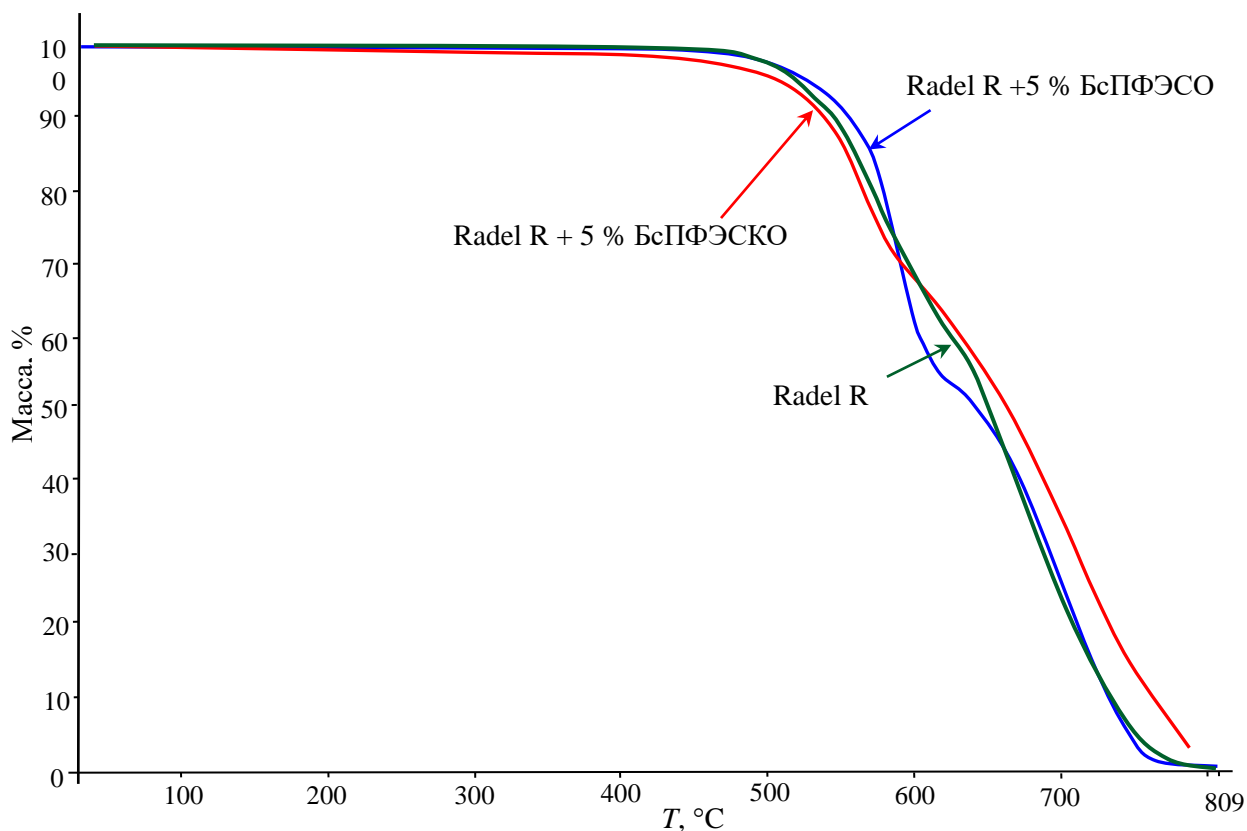


Рисунок 34 – Результаты ТГА для полиэфирсульфона–Radel R и его композиций с 5 %-ной по массе добавкой БсПФЭСКО или БсПФЭСКО

На рисунке 34 и в таблице 10 представлены результаты термогравиметрического анализа промышленного полиэфирсульфона марки «Radel R» и его композитов с модификатором блок-сополифениленэфирсульфоновоксиматом (БсПФЭСКО) и универсальным модификатором блок-сополифениленэфирсульфонкетоноксиматом (БсПФЭСКО), взятых в количестве 5 %.

Таблица 10 – Термогравиметрические данные полиэфирсульфона Radel R и его композитов с 5 % БсПФЭСКО и с 5 % БсПФЭСКО

Типы образцов	температуры развития процесса деструкции					
	T <sub>2%</sub> , °C	T <sub>5%</sub> , °C	T <sub>10%</sub> , °C	T <sub>30%</sub> , °C	T <sub>50%</sub> , °C	T <sub>70%</sub> , °C
Radel R	475	495	525	575	635	680
Radel R + 5% БсПФЭСКО	475	505	540	575	625	685
Radel R + 5% БсПФЭСКО	430	495	520	575	650	705

Исходя из полученных данных можно заключить, что введение в полимерную матрицу Radel R синтезированных блок-сополимеров способствует повышению термической стойкости.

Таблица 11 – Физико-механические свойства полиэфирсульфона Radel R и его композитов с 5 % БСПФЭСО и с 5 % БСПФЭСКО

Параметр	Radel R	Radel R + 5% БСПФЭСО	Radel R + 5% БСПФЭСКО
Модуль упругости при изгибе, МПа	2559	2441	2564
Термическая усадка, %	0.7	0.8	0.8
Прочность при изгибе МПа	74	73.3	79.3
Относительная деформация при изгибе (при величине прогиба 1,5h), %	3.5	3.5	3.5
Модуль упругости при растяжении 1 мм в минуту, МПа	1954	2055	2107
Модуль упругости при растяжении 10 мм в минуту, МПа	2079	2150	2208
Прочность при растяжении, МПа	71.3	74.6	78.6
Прочность при разрыве, МПа	59	60	62
Предел текучести при растяжении, МПа	71.2	74.6	78.5
Относительное удлинение, %	11.0	28.4	12.9

С целью исследования возможности применения синтезированных блок-сополимеров в качестве модифицирующих добавок к выпускаемому в промышленности полиэфирсульфону марки Radel R для оптимизации его физико-механических и эксплуатационных характеристик были получены полимерные композиции Radel R + 5 % БСПФЭСО и Radel R + 5 %

БсПФЭСКО.

Для полиэфирсульфона марки Radel R и композиций, содержащих 5 % БсПФЭСКО или 5 % БсПФЭСКО, были исследованы основные физико-механические свойства, такие, как термическая усадка, предел текучести при растяжении, модули упругости при растяжении и изгибе, прочность при растяжении, изгибе и разрыве, относительные деформация и удлинение (таблицу 11). Испытания проводились по ГОСТ4648-71, ГОСТ 4648-2014, ГОСТ 9550-81 и ГОСТ 11262-80. Было установлено, что при сохранении основных физико-механических свойств, присущих этой марке полимера, при добавлении 5 % по массе каждого модификатора увеличиваются прочностные, физико-механические показатели композитов, что свидетельствует о положительном влиянии модификаторов (таблица 11).

Как отмечалось в литературном обзоре, в настоящее время перспективными стали методы синтеза мультикомпонентных материалов типа «хозяин-гость» в области гибридных органоинеральных нанокпозиционных материалов. В разделе 2.5.3 представлен разработанный электрохимический метод выделения монтмориллонита из природного бентонита месторождения Герпегеж (Россия, КБР). Очищенный предложенным способом электрохимической обработки монтмориллонит без перевода в натриевую форму был модифицирован четвертичными аммониевыми солями с получением органоглины.

Полученная органоглина была использована в качестве наполнителя полиэфирсульфона марки Radel R. Физико-механические свойства разработанных слоистосиликатных композитов приведены в таблице 12.

Как видно, из таблицы 12, введение в полимерную матрицу Radel R полученной органоглины наблюдается увеличение прочностных свойств композита [1]. Результаты совместного введения органоглины и одного из синтезированных модификаторов БсПФЭСКО приведены в таблице 13.

Таблица 12 – Физико-механические свойства слоистосиликатных композитов на основе Radel R, полученных с использованием ММТ, выделенного электрохимическим методом на различных электродах.

Параметр	Radel R+ 1%БЭ(Pb)	Radel R+ 5%БЭ(Pb)	Radel R+ 1%БЭ (Cu)	Radel R+ 5%БЭ (Cu)
Модуль упругости при изгибе, МПа	2510	2619	2582	2608
Термическая усадка, %	1,1	0,8	0,9	1,1
Прочность при изгибе МПа	74,1	76,2	78	76,5
Относительная деформация при изгибе (при величине прогиба 1,5h), %	3,5	3,5	3,5	3,5
Модуль упругости при растяжении 1 мм в минуту, МПа	1996	2063	1997	2050
Модуль упругости при растяжении 10 мм в минуту, МПа	2036	2170	2094	2191
Прочность при растяжении, МПа	71,5	70,8	73,2	73,8
Прочность при разрыве, МПа	57	58	59	60
Предел текучести при растяжении, МПа	71,4	70,7	73,2	73,7
Относительное удлинение, %	17,0	12,6	14,1	12,6

Таблица 13 – Физико-механические свойства слоистосиликатного композита Radel R с модификатором БсПФЭСКО и бентонита-Э.

Параметр	Radel R+ 5%БЭ(Pb)	Radel R + 5%БЭ(Cu)	Radel R +5% БсПФЭСКО+5%БЭ
Модуль упругости при изгибе, МПа	2619	2608	2808
Термическая усадка, %	0,8	1,1	-
Прочность при изгибе МПа	76,2	76,5	-
Относительная деформация при изгибе (при величине прогиба 1,5h), %	3,5	3,5	-
Модуль упругости при растяжении 1 мм в минуту, МПа	2063	2050	2250
Модуль упругости при растяжении 10 мм в минуту, МПа	2170	2191	2391
Прочность при растяжении, МПа	70,8	73,8	-
Прочность при разрыве, МПа	58	60	60
Предел текучести при растяжении, МПа	70,7	73,7	75,7
Относительное удлинение, %	12,6	12,6	-

Как видно из таблицы 13, дополнительное введение в состав композита разработанного модификатора блок-сополифениленэфир-сульфонкетонноксимата позволяет повысить деформационно-прочностные свойства слоистосиликатных композиционных материалов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

1. Синтезированы мономерные блоки-5 нуклеофильной и электрофильной природы, состав которых отличается новым блочным сочетанием простой эфирной связи и кето-, сульфонового и оксиматного химических фрагментов.
2. Установлены оптимальные условия синтеза ароматических мономерных блоков различного химического строения и гетероариленовых блок-сополимеров на их основе.
3. Совокупностью физико-химических методов исследования (элементного анализа, ИК, ПМР-спектроскопии, ТГ, ДТГ, ДТА и ДСК) определены структура и свойства синтезированных мономерных и полимерных структур.
4. Из нативной глины месторождения Герпегеж (Россия, КБР) выделены образцы монтмориллонит-содержащих фракций традиционным методом «отмучивания» и электрохимическим способом (унимодальный бентонит-Э);
5. Исследован состав полученных образцов с помощью современных физико-химических методов анализа (ИК-спектроскопия, рентгенография), получены необходимые результаты химического и лазерного дифракционного анализов.
6. Получены полимерные органо-неорганические нанокомпозиты с

использованием органомодифицированного бентонита-Э и исследованы их физико-химические свойства;

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

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Штейнберг, Е.М. Полисульфон как функциональный полимерный материал и его производство / Е.М. Штейнберг, Л.А. Зенитова // Международный научно-исследовательский журнал. – 2012. – № 6-1. – С. 23-28.
2. Штейнберг, Е.М. Применение и производство полисульфона. Обзор / Е.М. Штейнберг, Е.А. Сергеева, Л.А. Зенитова, И.Ш. Абдуллин // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15. – № 8. – С. 67-71.
3. Хасбулатова, З.С. Ароматические полисульфоны / З.С. Хасбулатова // Пластические массы. – 2009. – № 4. – С. 20-23.
4. Альдперн, В.Д. Сульфоновые полимеры фирмы SOLVAY. Свойства и применение / В.Д. Альдперн, З.Г. Каграманов // Пластические массы. – 2006. – № 11. – С. 3-6.
5. Рейтбурд, Л.И. Свойства полисульфона А / Л.И. Рейтбурд, А.Э. Семенкова, И.К. Григорьянц, В.А.Бычкова, Л.Ю. Хромова, М.А. Тихонова, Е.В. Малышева // Пластические массы. – 1977. – № 11. – С. 17-18.
6. Аскадский, А.А. Механические свойства полисульфонов / А.А. Аскадский, Ю.С. Кочергин, Л.И. Рейтбурд, С.Н. Салазкин, А.Э. Семенкова, К.А. Бычко // Пластические массы. – 1976. – № 7. – С. 50-51.
7. Асуева, Л.А. Свойства полиэфирсульфонов / Л.А. Асуева, М.А. Насурова, З.С. Хасбулатова // Известия Чеченского государственного педагогического института. – 2012. – № 1. – С. 342-345.
8. Mullins, M.J. The synthesis and properties of poly(aromatic ketones) / M.J. Mullins, E.P. Woo // Journal of Macromolecular Science. – 1987. – V. 27. – № 2. – P. 313-341.
9. Lakshman, R.V. Polyetherketones / R.V.Lakshman // Journal of Macromolecular Science. – 1995. – V. 35. – №4. – P. 661-712.
10. Hay, A.S. Aromatic polyethers / A.S. Hay // Advances in Polymer Science. – 1967. – V. 4. – № 4. – P. 496-527.



11. Мусаев, Ю.И. Об особенностях реакции нуклеофильного замещения при синтезе полисульфонов на основе 4,4-дихлордифенилсульфона и бисфенолов различного строения / Ю.И. Мусаев, А.К. Микитаев // Ароматическое нуклеофильное замещение. Конференция: тезисы докладов. – 1989. – С. 110-111.
12. Беев, А.А. Синтез полисульфонов в условиях гомогенной поликонденсации / А.А. Беев, А.К. Микитаев, К.Т. Шахмурзова, Ж.И. Курданова, Р.А. Черкесова, А.Т. Цурова, Х.Б. Кушхов // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2015. – Т. 5. – № 6. – С. 72-78.
13. Беев, А.А. Некоторые закономерности в синтезе полисульфонов / А.А. Беев, А.К. Микитаев, К.Т. Шахмурзова, Ж.И. Курданова, Р.А. Черкесова, А.Т. Цурова // XI Международная научно-практическая конференция: "новые полимерные композиционные материалы". – 2015. – С. 42-49.
14. Беев, А.А. Синтез полисульфонов в условиях негамогенной поликонденсации / А.А. Беев, К.Т. Шахмурзова, Ж.И. Курданова, Р.А. Черкесова, А.Т. Цурова, Д.М. Хакулова, А.Х. Саламов // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2016. – Т. 6. – № 1. – С. 12-15.
15. Cemil, D. Recent advances in the preparation of functionalized polysulfones / D. Cemil, T. Mehmet Atilla, Y. Yusuf // Polymer International. – 2013. – P. 1-17.
16. Zolotukhin, M.G. Aromatic polymers obtained by precipitation polycondensation / M.G. Zolotukhin, D.R. Rueda, M.E. Cagiao, F.J. Balta Galleja, M. Bruix, E.A. Sedova, N.G. Gileva // Polymer. – 1997. – Vol. 38. – № 6. – P. 1471-1474.
17. Marvel, C.S. Aromatic polyethers, polysulfones, and polyketones as laminating resins. V. Polymers containing acetylenic side groups / C.S. Marvel, C. Samyn // J. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry. – 1975. – V. 13. – № 5. – P. 1095-1106.
18. Ehlers, G.F. Poly (arylene Sulfones) prepared by friedel-crafts reactions / G.F. Ehlers, R.L. Buchenauer // Journal of polymer science. – 1967. – Vol. 5. – № 1. – P. 1802-1804.

19. Dizman, C. Recent advances in the preparation of functionalized polysulfones / C. Dizman, Y. Yagci, M. Tasdelen // *Polymer international*. – 2013. – V. 62. – № 7. – P. 1-17.
20. Пат. № 4686131, СИИА // Silylated polyphenylene ether membrane for gas separation. – 1984.
21. Gordon Cameron, G. Polyester synthesis by phase transfer catalysis / G. Gordon Cameron, G.M. Buchan, K.-S. Law // *Polymer*. – 1981. – V. 22. – P. 558-560.
22. Gerbi, D.J. The effect of water on the formation of polyarylethers via phase-transfer-catalyzed nucleophilic aromatic substitution / D.J. Gerbi, G. Dimotsis, J.L. Morgan, R.F. Williams, R. Kellman // *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*. – 1985. – V. 23. – № 11. – P. 551–556.
23. Shaffer, T.D. Functional polymers and sequential copolymers by phase transfer catalysis. Thermotropic aromatic poly(ether sulfone)s: A new class of thermotropic aromatic main-chain liquid crystalline polymers / T.D. Shaffer, V. Percec // *Macromolecular Chemistry*. – 1986. – V. 187. – P. 1431-1439.
24. Ben-Haida, A. Macrocyclic aromatic polysulfones and sulfide-sulfones: synthesis and structural characterisation of molecular pentagons and rectangles / A. Ben-Haida, H.M. Colquhoun, P. Hodge, J. Raftery, J.P. White, J. Williams // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2009. – V. 7. – P. 5229-5235.
25. Colquhoun, H.M. Isolation and structural characterization of the macrocyclic dimer present in bisphenol-A polysulfone / H.M. Colquhoun // *Macromolecules*. – 1996. – V. 29. – P. 3311-3314.
26. Colquhoun, H.M. Ring-chain interconversion in high-performance polymer systems. 2. ring-opening polymerization-copolyetherification in the synthesis of aromatic poly(ether sulfones) / H.M. Colquhoun, D.F. Lewis // *Macromolecules*. – 2003. – V. 36. – P. 3775-3778.
27. Xie, D. Synthesis and ring-opening polymerization of single-sized aromatic macrocycles for poly(arylene ether)s / D. Xie, Q. Ji, H.W. Gibson // *Macromolecules*. – 1997. – V. 30. – P. 4814-4827.

28. Rose, J.B. Preparation and properties of poly (arylene ether sulphones) / J.B.Rose // Polymer. – 1974. – V. 15. – № 7. – P. 456.
29. Jennings, B.E. Synthesis of poly (arylene sulfones) and poly (arylene ketones) by reactions involving substitution at aromatic nuclei / B.E. Jennings, M.E.B. Jones, J.B. Rose // Journal of polymer science. – 1967. – V. 16. – P. 715-724.
30. Cudby, M.E. Synthesis of poly (arylene sulphones) by polycondensation of arylsulphonyl chlorides under Friedel-Crafts conditions / M.E. Cudby, R.G. Feasey, B.E. Jennings, M.E. Jones, J.B. Rose // Polymer. – 1965. – V. 6. – № 11. – P. 589-601.
31. Cudby, M.E.A. Structures of the poly(diphenylene ether sulphones) obtained by polysulphonylation / M.E.A. Cudby, R.G. Feasey, S. Gaskin, V. Kendall, J.B. Rose // Polymer. – 1968. – V. 9. – P. 265-281.
32. Newton, A. B. Relative reactivities of the functional groups involved in synthesis of poly(phenylene ether sulphones) from halogenated derivatives of diphenyl sulphone / A.B. Newton, J.B. Rose // Polymer. – 1972. – V. 13. – P. 465-474.
33. Hedrick, J. L. Radiation resistant amorphous—all aromatic polyarylene ether sulfones: Synthesis, characterization, and mechanical properties / J.L. Hedrick, D.K. Mohanty, B.C. Johnson, R. Viswanathan, J.A. Hinkley, J.E. McGrath // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 1986. – V. 24. – P. 287-300.
34. Мусаев, Ю.И. Кинетика реакции поликонденсации динатриевых солей бисфенолов с 4,4-ДХДФС / Ю.И. Мусаев, А.К. Микитиаев, В.В. Коршак, И.П.Сторожук // Вопросы физико-химии полимеров. – 1972. – РЖХ, 24 С259. – С. 4-28.
35. Микитиаев, А.К. Корреляционный анализ реакции поликонденсации динатриевых солей бисфенолов с 4,4-дихлордифенилсульфоном / А.К. Микитиаев, Ю.И. Мусаев, В.В. Коршак, И.П. Сторожук // Вопросы физико-химии полимеров. – 1972. – РЖХ, 24 С260. – С.29-38.
36. Мусаев, Ю.И. Роль реакций образования гомо- и гетерокоординацион-

ных связей при синтезе полимеров в диметилсульфоксиде с участием супернуклеофилов / Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева, Ф.А. Гашаева // Известия Кабардино-Балкарского научного центра РАН. – 2011. – № 3. – С. 234-240.

37. Korshak, V.V. Effect of the reactivities of diols on the chemical structures of mixed polymers / V.V. Korshak, S.V. Vinogradova, P.O. Okulevich, Yu.I. Perfilov, V.A. Vasnev, E.I. Fedin // Russian chemical bulletin. – 1972. – Т. 21. – № 7. – P. 1569-1572.

38. Jennings, B.E. Synthesis of poly(arylene sulfones) and poly(arylene ketones) by reactions involving substitution at aromatic nuclei / B.E. Jennings, M.E.B. Jones, J.B. Rose // Journal of Polymer Science. – 1967. – Vol. 16. – № 2. – P. 715-724.

39. Kricheldorf, H.R. Synthesis of aromatic polyethers from silylated diphenols and activated dichloro-substituted aromatics / H.R. Kricheldorf, P. Jahnke // Macromolecular Chemistry. – 1990. – V. 191. – № 9. – P. 2027-2035.

40. Фролов, Ю.Л. Квантохимические модели сверхосновных сред гидроксид щелочного металла-вода-диметилсульфоксид (МОН-Н<sub>2</sub>О-ДМСО, где М = Li, Na, K) / Ю.Л. Фролов, И.В. Гучик, В.А. Шагун, А.В. Ващенко // Журнал структурной химии. – 2005. – Т. 46. – № 6. – С. 1019-1024.

41. Козлов, Г.В. Кинетика высокотемпературной поликонденсации: влияние температуры синтеза и термодинамического качества растворителя / Г.В. Козлов, Ю.И. Мусаев, Г.Б. Шустов, М.В. Бурмистр, В.А. Коренько // Вопросы химии и химической технологии. – 2001. – № 2. – С. 106-109.

42. Karcha, R.J. Preparation and characterization of nitrated poly(aryl ethers) / R.J. Karcha, R.S. Porter // Journal of Macromolecular Science: Part A. – 1995. – V. 32. – № 5. – P. 957-967.

43. Mathias, L.J. Crown ethers and phase transfer catalysis in polymer chemistry / L.J. Mathias // Journal of Macromolecular Science: Part A. – 1981. – V. 15. – № 5. – P. 853-876.

44. Imai, Y. Synthesis of aromatic polyether by phase-transfer catalyzed polycondensation with quaternary ammonium salts, crown ethers, and

- polyethylene glycol)s / Y. Imai, M. Ueda, M. Ii // Journal of Polymer Science. Part C. – 1979. – V. 17. – № 2. – P. 85-89.
45. Kricheldorf, H.R. New polymer syntheses. Synthesis of aromatic polyethers from silylated diphenols and activated dichloro-substituted aromatics / H.R. Kricheldorf, P. Jahnke // Die Makromolekulare Chemie. – 1990. – V. 191. – № 9. – P. 2027-2035.
46. Kricheldorf, H.R. New polymer syntheses: II. Preparation of aromatic poly(ether ketone)s from silylated bisphenols / H.R. Kricheldorf, G. Bier // Polmer. – 1984. – V. 25. – P. 1151-1156.
47. Мусаев, Ю.И. Кинетика реакции поликонденсации динатриевых солей бисфенолов с 4,4-ДХДФС / Ю.И. Мусаев, А.К. Микитиаев, В.В. Коршак, И.П. Сторожук // Вопросы физико-химии полимеров. – 1972. – РЖХ, 24 С259. – С. 4-28.
48. Korshak, V.V. Effect of the reactivities of diols on the chemical structures of mixed polymers / V.V. Korshak, S.V. Vinogradova, P.O. Okulevich, Yu.I. Perfilov, V.A. Vasnev, E.I. Fedin // Russian chemical bulletin. – 1972. – Т. 21. – № 7. – P. 1569-1572.
49. Пат. № 2005738, Россия // Способ получения ароматических олиэфирсульфонов. – 1994.
50. Пат. № 2042692, Россия // Способ получения полисульфона. – 1995.
51. Пат. № 2661154, Россия // Способ получения полисульфонов. – 2018.
52. Пат. № 2683268, России // Ароматические полиэфирсы. – 2019.
53. Zolotukhin, M.G. Aromatic polymers obtained by precipitation polycondensation: 4. Synthesis of poly(etherketoneketone)s / M.G. Zolotukhin, D.R. Rueda, F.J. Balta Calleja, M.E. Cagliaio, M. Bruix, E.A. Sedova, N.G. Gileva // Polymer. – 1997. – V. 38. – P. 1471-1476.
54. Zolotukhin, M. G. Aromatic homopolymers obtained by precipitation polycondensation: 1. Synthesis of naphthalene-containing polyketones / M.G. Zolotukhin, M. Dosieret, C. Fougnyes, D. Villers, N.G. Gileva, A.A. Fatykhov // Journal of Polymer. – 1995. – V. 36. – P. 3575-3583.

55. Rueda, D.R. Polymorphism in poly(aryl ether ketone)s. / D.R. Rueda, M.G. Zolotukhin, I. Andre, M.M. Ripoli, J. Abajo, J.C. Alvarez // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 1997. – V. 198. – № 8. – P. 2089-2093.
56. Пат. США № 422956 / Friedel-Crafts polymerization of monomers in the preparation of polyketones and polysulfones / Klaus J. Dahl. 1980.
57. Smith, K.J. Spherical, particulate poly(etherketoneketone) by a Friedel Crafts dispersion polymerization / K.J. Smith, I.D. Towle, M.G. Moloney // *RSC Advances*. – 2016. – V. 6. – P. 13809-13819.
58. Пат.США № 3441538 / Boron trifluoride - hydrogen fluoride catalyzed synthesis of poly(aromatic ketone) and poly(aromatic sulfone) polymers / Marks B.M. 1969.
59. Пат. США № 3953400 / Polyketones and methods therefore / Dahl K.J. 1976.
60. Colquhoun, H.M. Synthesis of polyetherketones in trifluoromethanesulphonic acid: some structure - reactivity relationships / H.M. Colquhoun // *Polymer Preprints*. – 1984. – V. 25. – № 2. – P. 17-22.
61. Пат. США № 3065205 / Aromatic polyketones and preparation thereof / Bonner J.W. 1962.
62. MacDonald, J.P. An aromatic/aliphatic polyester prepared via ring-opening polymerisation and its remarkably selective and cyclable depolymerisation to monomer / J.P. MacDonald, M.P. Shaver // *Polymer Chemistry*. – 2016. – V. 7. – № 3. – P. 553-559.
63. Shukla, D. Synthesis and Modification of Poly(etherether ketone) and their Properties: A Review / D. Shukla, Y. Negi, J.S. Uppadhyaya, V. Kumar // *Polymer Reviews*. – 2012. – V. 52. – P. 189-228.
64. Патент US 2019/0040189. Process for producing polyether ketone ketone. 2019.
65. Патент US 4816556. Ordered polyetherketones. 1989.
66. Патент US 4611033. Process for stabilizing a poly(aryl ether ketone). 1985
67. Mohanty, D.K. Novel synthesis of thermoplastic semicrystalline poly(arylene ether ketone). / D.K. Mohanty, T.S. Lin, T.C. Ward, J.E. McGrath // *Int.*

SAMPESymp. Exp. – 1986. – V. 31. – P. 945-955.

68. Пат. США № 4108837 / Polyarylene polyethers / Johnson R.N., Farnham A.G. 1978.

69. Johnson R.N. Poly(aryl ethers) by nucleophilic aromatic substitution. I. Synthesis and properties / R.N. Johnson, A.G. Farnham, R.A. Clendinning, W.F. Hale, C.N. Merriam // Journal of Polymer Science. – 1967. – V. 5. – № 9. – P. 2375-2398.

70. Johnson, R.N. Poly (arylethers) by nucleophilic aromatic substitution. I. Synthesis and properties / R.N. Johnson, A.G. Farnham, R.A. Clendinning, W.F. Hale, C.N. Merriam // Journal of Polymer Science. – 1967. – V. 5. – № 9. – P. 2375-2398.

71. Risse, W. Synthesis of soluble high molecular weight poly(aryl ether ketones) containing bulky substituents / W. Risse, D.Y. Sogah, // Macromolecules. – 1990. – V. 23. – № 18. – P. 4029-4033.

72. Kricheldorf, H.R. New polymer syntheses: II. Preparation of aromatic poly(etherketone)s from silylated bisphenols / H.R. Kricheldorf, G. Bier // Polymer. – 1984. – V. 25. – № 8. – P. 1151-1156.

73. Пат. США № 4474932 / Process for the production of aromatic ethers and aromatic polyethers / Bie G., Kricheldorf H.R. 1984.

74. Namkajorn, M. Synthesis and characterizations of degradable aliphatic-aromatic copolyesters from lactic acid, dimethyl terephthalate and diol: Effects of diol type and monomer feed ratio / M. Namkajorn // Express Polymer Letters. – 2010. – V. 7. – № 7. – P. 415-422.

75. Jin, J. Synthesis and properties of aromatic copolyesters with different monomer sequences / J. Jin, S. Lee, H. Park // Polymer Bulletin. – 1998. – V. 20. – P. 19-23.

76. Patel, H.S. Studies on synthesis and characterization of some novel aromatic copolyesters based on s-triazine / H.S. Patel, K.C. Patel, N.B. Patel // Iranian Polymer Journal. – 2005. – V. 14. – № 12. – P. 1090-1098.

77. Möck, A. synthesis of hyperbranched aromatic homo- and copolyesters via the

- slow monomer addition method / A. Möck, A. Burgath, R. Hanselmann, H. Frey // *Macromolecules*. – 2001. – V. 34. – № 22. – P. 7692-7698.
78. Tsai, Y. Amorphous copolyesters based on 1,3/1,4-cyclohexanedimethanol: Synthesis, characterization and properties / Y. Tsai, C.-H. Fan, C.-Y. Hung, F.-J. Tsai // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2008. V. 109. – № 4. – P. 2598-2604.
79. Wojtczak, M. Structure and characterization of random aliphatic–aromatic copolyester / M. Wojtczak, S. Dutkiewicz, A. Galeski, E. Piorkowska // *European Polymer Journal*. – 2014. – V. 55. – P. 86-97.
80. Krogman, N.R. Synthesis and characterization of polyphosphazene-block-polyester and polyphosphazene-block-polycarbonate macromolecules / N.R. Krogman, L. Steely, M.D. Hindenlang, L.S. Nair, C.T. Laurencin, H.R. Allcock // *Macromolecules*. – 2008. – V. 41. – № 4. – P. 1126-1130.
81. Zhu, Y. Multiblock Polyesters Demonstrating High Elasticity and Shape Memory Effects / Y.Zhu, M.R. Radlauer, D.K. Schneiderman, M.S.P. Shaffer, M.A. Hillmyer, C.K. Williams // *Macromolecules*. – 2018. – V. 51. – № 7. – P. 2466-2475.
82. Пат. № 8779084, США // Process for producing polyether-polyester block copolymer. – 2014.
83. Baek, J.-B. synthesis and properties of polyetherketone-block-polybenzobisthiazole-block-polyetherketone aba triblock copolymers / J.-B. Baek, L.-S. Tan // *Macromolecules*. – 2008. – V. 41. – № 4. – P. 1196-1205.
84. Дадова, А.Р. Ароматические блок-сополиэферы. Синтез и свойства / А.Р. Дадова, О.Х. Альмова, И.Т. Бидов, Р.Ч. Бажева, А.М. Хараев // *Научный альманах*. – 2015. – № 11-4. – С. 185-188.
85. Ozden, S. The synthesis of block copolyetherketones based on 4,4'-dichlorodiphenylketone, phenolphthalein, and bisphenol A and investigation of their properties / S. Ozden, A.M. Charayev, A.H. Shaov, R.C. Bazheva // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2008. – V. 107. – № 4. – P. 2459-2465.
86. Chen, Y. Synthesis and characterization of multiblock semi-crystalline



- hydrophobic poly(ether ether ketone)-hydrophilic disulfonated poly(arylene ether sulfone) copolymers for proton exchange membranes / Y. Chen, C.H. Lee, J.R. Rowlett, J.E. McGrath // *Polymer*. – 2012. – V. 53. – № 15. – P. 3143-3153.
87. Пат. № 2556232, Россия // Ароматические полиэфирсульфонкетоны. – 2015.
88. Пат. № 2556230, Россия // Ароматические полиэфирсульфонкетоны. – 2015.
89. Хасбулатова, З.С. Синтез полиэфирсульфонкетонов / З.С. Хасбулатова, М.А. Насурова, Л.А. Асуева, Б.С. Алихаджиева // *Известия Кабардино-Балкарского государственного университета*. – 2014. – Т. 4. – № 6. – С. 72-74.
90. Хасбулатова, З.С. Способы получения полиэфирсульфонкетонов / З.С. Хасбулатова // *Известия Чеченского государственного педагогического университета*. – 2010. – № 6. – С. 200-203.
91. Хасбулатова, З.С. Ароматические полиэфирсульфонкетоны / З.С. Хасбулатова, А.М. Хараев, А.К. Микитаев // *Химическая промышленность сегодня*. – 2009. – № 10. – С. 29-31.
92. Li, W.H. Synthesis and properties of poly(aryl ether sulfone ether ketone ketone) (PESEKK) / W.H. Li, S.C. Sheng, T.Y. Fen, Ch. Lie, L.X. Ling // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2005. – V. 96. – № 2. – P. 489-493.
93. Ri, Sh.Sh. Synthesis and properties of novel organosoluble aromatic poly(ether ketone)s containing pendant methyl groups and sulfone linkages / Sh.Sh. Ri, L.Q. Yan, Y. Huo, L. Zhuo, L.X. Ling, S.C. Sheng // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2008. – V. 107. – № 1. – P. 683-687.
94. Percec, V. Synthesis of Aromatic Polyethers by Scholl Reaction. VI. Aromatic Polyethers by Cation-Radical Polymerization of 4,4'-,3,3'-, and 2,2'-Bis(1-naphthoxy)biphenyls and of 1,3-Bis(1-naphthoxy) benzene / V. Percec, Sh. Okita, J.H. Wang // *Macromolecules*. – 1992. – V. 25. – P. 64-74.
95. Zolotukhin, M.G. Aromatic homopolymers obtained by precipitation polycondensation: 1. Synthesis of naphthalene-containing polyketones / M.G. Zolotukhin, M. Dossieret, C. Fougnyes, D. Villers, N.G. Gileva, A.A. Fatykhov //

Polymer. – 1995. – V. 36. – P. 3575-3583.

96. Ritter, H. Comb-like poly(arylether- ketones) containing naphthalene moieties in the main chain / H. Ritter, R. Thorwirth, G. Muller // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 1993. – V. 194. – 1469-1481.

97. Ohno, M. Synthesis of a novel naphthalene-based poly(arylene ether ketone) with high solubility and thermal stability / M. Ohno, T. Takata, T. Endo // *Macromolecules*. – 1994. – V. 27. – P. 3447-3448.

98. Zhang, Y. Synthesis and characterization of novel fluorine-Containing poly(aryl ether ketone)s containing 1,4-naphthylene units / Y. Zhang, X. Sun, R. Xu, Y. Niu // *Materials Chemistry and Physics*. – 2006. – V. 99. – P. 465-469.

99. Liu, L. Synthesis and properties of novel copolymers of poly(ether ketone ketone) and poly(ether sulfone ether ketone ketone) containing 1,4-naphthylene moieties / L. Liu, G. Wang, T. Yan, M. Cai // *High Performance Polymers*. – 2017. – P. 1-9.

100. 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.

101. Hedrick, J.L. Step-growth polymers for high-performance materials: New synthetic methods / J.L. Hedrick, J.W. Labadie // *Washington: American Chemical Society*. – 1996 – № 46. – P. 480-487.

102. Коршак, В.В. Успехи в области синтеза терmostойких полимеров / В.В. Коршак, Е.С. Кронгауз // *Успехи химии*. – 1984. – Т. 33. – № 12. – С. 1409-1464.

103. Коршак, В.В. Зависимость терmostойкости полимеров от их химического строения / В.В. Коршак, С.В. Виноградова // *Успехи химии*. – 1968. – Т. 37. – № 11. – С. 2024-2068.

104. Салазкин, С.Н. Синтез дигалогенпроизводных, содержащих фталидную группировку, и полиариленэфиркетонов на их основе / С.Н. Салазкин, В.В. Шапошникова, К.И. Донецкий, Г.В. Горшков, П.В.Петровский, Л.И. Комарова, М.М. Генина, А.С. Ткаченко // *Известия Академии наук*. – 2000. –

№ 6. – С. 1099-1117.

105. Hergenrother, P.M. Poly(arylene ethers) / P.M. Hergenrother, B.J. Jensen, S.J. Havens // Polymer. – 1988. – V. 29. – № 2. – P. 358-369.

106. Коршак, В.В. Полиарилаты с боковой фталидной группировкой в полимерной цепи на основе дифенилфталиддикарбоновой кислоты / В.В. Коршак, С.В. Виноградова, Г.Л. Слонимский, С.Н. Салазкин, А.А. Аскадский // Высокомолекулярные соединения. – 1966. – Т. 8. – № 3. – С. 548-552.

107. Виноградова, С.В. Полиарилаты на основе 9,9-бис-(4-карбоксифенил)антрона-10 и 2-фенил-3,3-бис-(4-карбоксифенил)фталимидина / С.В. Виноградова, Л.А. Беридзе, Т.М. Павлова, С.Н. Салазкин, В.В. Коршак // Высокомолекулярные соединения. – 1971. – Т. 13. – № 9. – С. 681-685.

108. Виноградова, С.В. Синтез и свойства смешанных кардовых полиимидов / С.В. Виноградова, Н.А. Чурочкина, Я.С. Выгодский, В.В. Коршак // Высокомолекулярные соединения. – 1973. – Т. 15. – № 8. – С. 1713-1716.

109. Виноградова, С.В. Ароматические простые полиэфиры кардового типа / С.В. Виноградова, В.В. Коршак, С.Н. Салазкин, А.А. Кульков // Высокомолекулярные соединения. – 1972. – Т. 14. – № 12. – С. 2545-2552.

110. Kharayev A.M. Aromatic block-co-polyethers as prospective heat resistant constructive materials / A.M. Kharayev, R.Ch. Vazheva, A.A. Chayka // Nova Science Publishers. – 2006. – P. 32-37.

111. Инаркиева, З.И. Синтез и свойства ароматических олигоэфиров и блок-сополиэфиров / З.И. Инаркиева, Ф.С. Казиева, З.У. Барахоева, Х.З. Цокиева, Р.Ч. Бажева, Ф.К. Казанчева, А.М. Хараев // Научный взгляд в будущее. – 2016. – Т. 7. – № 1. – С. 158-162.

112. Пат. № 2537392, Россия // Ароматические блок-сополиэфиры. – 2013.

113. Хасбулатова, З.С. Сополиэфиры и блок-сополиэфиры п-оксибензойной и фталевых кислот / З.С. Хасбулатова, А.К. Микитаев // Пластические массы. – 2012. – № 5. – С. 27-33.

114. Шустов, Г.Б. Полимеризационные и поликонденсационные блок-

сополимеры / Г.Б. Шустов, Р.А. Шетов, А.Г. Акталиева, Э.В. Хакяшева, Н.И. Машуков, Р.С. Мирзоев, В.М. Кузамышев, А.А. Кяров // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2017. – Т. 7. – № 2. – С. 75-79.

115. Пат. № 2175660, Россия // Смесь блок-олигомеров, способ ее получения и применения и композиция, содержащая эту смесь. – 1996.

116. Соблирова, А.А. Ароматические блок-сополиэфиры. Синтез и свойства / А.А. Соблирова, А.В. Бляшев, Т.Ф. Кодзоков, Р.Ч. Бажева, А.М. Хараев // Наука сегодня: история и современность. Материалы международной научно-практической конференции. – 2017. – С. 15-17.

117. Пат. № 25855281, Россия // Ароматические блок-сополиэфиры. – 2015.

118. Пат. № 2605555, Россия // Ароматические блок-сополиэфиры. – 2015.

119. Li, W.D. Aromatic-aliphatic random and block copolyesters: synthesis, sequence distribution and thermal properties / W.-D. Li, J.B. Zeng, X.J. Lou, J.J. Zhang, Y.-Zh. Wang // Polymer Chemistry. – 2012. – V. 3. – P. 1344-1353.

120. Dennis, J.M. Synthesis and Characterization of Polysulfone-Containing Poly(butylene terephthalate) Segmented Block Copolymers / J.M. Dennis, G.B. Fahs, R.B. Moore, S.R. Turner, T.E. Long // Macromolecules. – 2014. – V. 47. – № 23. – С. 8171-8177.

121. Couchman, P. R. Compositional Variation of Glass-Transition Temperatures. 2. Application of the Thermodynamic Theory to Compatible Polymer Blends / P.R. Couchman // Macromolecules. – 1978. – V. 11. – № 6. – P. 1156-1161.

122. Schneider, H.A. The meaning of the glass temperature of random copolymers and miscible polymer blends / H.A. Schneider // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 1999. – V. 56. – № 3. – P. 983-989.

123. Вологиров, А.К. Тепло- и гнестойкие блок-сополисульфонарилаты / А.К. Вологиров // Пластические массы. 2012. – № 9. – С. 25-29.

124. Okamoto, M. Polymer/Clay Nanocomposites / M. Okamoto // Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. – 2004. – V. 8. – P. 791-843.

125. Kashiwagi, T. Flame retardant mechanism of polyamide 6-clay

- nanocomposites / T. Kashiwaga, H.R. Harris, X. Zhang, R.M. Briber, H. Cipriano, S. Raghavan, W.H. Awad, J.R. Shields // *Polymer*. – 2004. – V. 45. – P. 881-891.
126. Somwangthanaroj, A. Mechanical and Gas Barrier Properties of Nylon 6/Clay Nanocomposite Blown Films / A. Somwangthanaroj, M. Tantiviwattanawongsa, W. Tanthapanichakoon // *Engineering journal*. – 2011. – V. 16. – P. 93-105.
127. Leite, A. Structure and Mechanical Properties of Polyamide 6/ Brazilian Clay Nanocomposites / A. Leite, E. Araujo, R. Paz, O. Pereira, H. Lira, E. Ito // *Materials Research*. – 2009. – V. 12. – № 2. – P. 165-168.
128. Чвалун, С.Н. Полимер-силикатные нанокомпозиты: физико-химические аспекты синтеза полимеризацией *in situ* / С.Н. Чвалун, Л.А. Новокшонова, А.П. Коробко, П.Н. Бревнов // *Российский химический журнал*. – Т. 52. – № 5. – С. 52-57.
129. Слонов, А.Л. Исследование структуры и термических свойств композитов на основе полиэтилентерефталата и органоглины / А.Л. Слонов, И.В. Мусов, А.А. Жанситов, Д.М. Хакулова, Т.А. Борукаев, С.Ю. Хаширова, А.К. Микитаев // *Пластические массы*. 2015. – № 3-4. – С. 43-47.
130. Yuan, X. Effect of ultrasonic on the properties of silicone/ montmorillonite nanocomposites by in-situ intercalative polymerization / X. Yuan, Zh. Tian // *Advanced Materials Letters*. – 2010. – V. 1. – № 2. – P. 135-142.
131. Leszczyńska, A. Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties. Part I: Factors influencing thermal stability and mechanisms of thermal stability improvement/ A. Leszczyńska, J. Njuguna, K. Pielichowski, J.R. Banerjee // *Thermochimica acta*. – 2007. – V. 453. – № 2. – P. 75-96.
132. Leszczyńska, A. Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties. Part II: Thermal stability of montmorillonite nanocomposites based on different polymeric matrixes / A. Leszczyńska, J. Njuguna, K. Pielichowski, J.R. Banerjee // *Thermochimica acta*. – 2007. – V. 454. – № 1. – P. 1-22.
133. Chow, W.S. Mechanical, morphological and rheological properties of polyamide 6/organo-montmorillonite nanocomposites / W.S. Chow, Z.A. Ishak //

- eXPRESS Polymer Letters. – 2007. – V. 1. – № 2. – P. 77-83.
134. Alexandre, B. Water barrier properties of polyamide 12/montmorillonite nanocomposite membranes: Structure and volume fraction effects / B. Alexandre, D. Langevin, P. Médéric, T. Aubry, H. Couderc, Q.T. Nguyen, A. Saiter, S. Marais // Journal of membrane science. – 2009. – V. 328. – P. 186-204.
135. Pluta, M. Polylactide/montmorillonite nanocomposites: structure, dielectric, viscoelastic and thermal properties / M. Pluta, J.K. Jeszka, G. Boiteux // European Polymer Journal. – 2007. – V. 43. – P. 2819-2835.
136. Ray, S.S. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing / S.S. Ray, M. Okamoto // Progress in polymer science. – 2003. – V. 28. – P. 1539-1641.
137. Грим, Р.Е. Минералогия глин / Р.Е. Грим. – М.: Иностран. лит., 1959. – 452 с.
138. Горбунов, Н.И. Высокодисперсные минералы и методы их изучения / Н.И. Горбунов. – М.: Госхимиздат, 1963. – 402 с.
139. Куковский, Е.Г. Особенности строения и физико- химические свойства глинистых минералов / Е.Г. Куковский. – М.: Химия, 1966. – 158 с.
140. Наседкин, В.В. Бентонит в промышленности России / В.В. Наседкин, Ф.С. Кваша, В.В. Стаханов. – М.: Геос, 2001. – 136 с.
141. Kaur, N. Montmorillonite: An efficient, heterogeneous and green catalyst for organic synthesis / N. Kaur, D. Kishore // Journal of Chemical and Pharmaceutical Research. – 2012. – V. 4. – № 2. – P. 991-1015.
142. Морару, В.Н. Адсорбция катионных поверхностно-активных веществ на монтмориллоните из водных растворов / В.Н. Морару, С.А. Маркова, Ф.Д. Овчаренко // Украинский химический журнал. – 1981. – Т. 47. – № 10. – С. 1058-1064.
143. Тарасевич, Ю.И. Адсорбция на глинистых минералах / Ю.И. Тарасевич, Ф.Д. Овчаренко. – Киев: «Наукова думка», 1975. – 352 с.
144. Везенцев, А.И. Монтмориллонитовые глины как потенциальный сорбент патогенных веществ и микроорганизмов / А.И. Везенцев, М.А. Трубицын //

Сорбционные и хроматографические процессы. – 2012. – Т. 12. – № 6. – С. 998-1004.

145. Везенцев, А.И. Сорбционно – активные породы Белгородской области / А.И. Везенцев, М.А. Трубицын, А.А. Романцак // Горный журнал. – 2004. – № 1. – С. 51-52.

146. Гончарук, А.Ю. Исследование сорбционных процессов на природных минералах и их термомодифицированных формах / А.Ю. Гончарук, А.П. Ильин // Химия и технология воды. – 2004. – Т. 26. – № 3. – С. 287-298.

147. Везенцев, А.И. Текстурные характеристики и сорбционные свойства природной и магний-замещенной монтмориллонит содержащей глины / А.И. Везенцев, С.В. Королькова, В.Д. Буханов // Научные ведомости. – 2010. – Т. 80. – № 9. – С. 119-123.

148. Демиденко, К.В. Перспективы использования органомодифицированного монтмориллонита в материалах для дорожной разметки / К.В. Демиденко, Ф.Н. Бахов, У.Ю. Черкина, И.А. Соломкин, А.И. Новиков, В.Б. Злобин, С.В. Алешинская, В.В. Хилаждинов // Науковедение. – 2013. – № 5. – С. 1-10.

149. Кушнарера, О.П. Ионнообменные свойства природной монтмориллонит содержащей глины оренбургской области / О.П. Кушнарера, О.Н. Каныгина // Вестник Оренбургского университета. – 2017. – № 9. – С. 23-26.

150. Третьякова, В.Д. Повышение характеристик композиционных материалов на основе полиамида посредством модификации наночастицами монтмориллонита / В.Д. Третьякова, Ф.Н. Бахов, К.В. Демиденко // Науковедение. – 2011. – № 4. – С. 7-11.

151. Пат. № 2430883, Россия // Способ модификации монтмориллонита. – 2010.

152. Gonchar, O.M. Modification of the montmorillonite surface with oligourethane containing functional amino groups / O.M. Gonchar // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2019. – Т. 10. – № 1. – С. 87-93.

153. Пат. № 2440392, Россия // Способ модификации полимерных материалов

- и способ получения ингибитора деструкции полимерных материалов. – 2010.
154. Пат. № 2520434, Россия // Способ очистки немодифицированного бентонита на основе монтмориллонита. – 2013.
155. Gong, Z. A simple method for physical purification of bentonite / Z. Gong, L. Liao, G. Ly, X. Wang // *Applied Clay Science*. – 2016. – V. 119. – P. 294-300.
156. Boylu, F. The separation efficiency of Na-bentonite by hydrocyclone and characterization of hydrocyclone products / F. Boylu, C. Kenan, F. Esenli, M.S. Çelik // *International Journal of Mineral Processing*. – 2010. – V. 94. – P. 196–202.
157. Veiskarami, M. Qualification of montmorillonite purification process for nanoclay production / M. Veiskarami, M. Mansouri Esfahani, M. Nasiri Sarvi // *Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy*. – 2017. – V. 25. – № 3. – P. 1396-1411.
158. Sedighi, H. Silica Impurities Removal on Bentonite Sample for Nanoclay Production / H. Sedighi, M. Irannajad, M. Gharabaghi // *Amirkabir Journal of Science & Research*. – 2013. – V. 45. – № 1. – P. 11-13.
159. Earley, J.W. Purification and properties of montmorillonite / J.W. Earley, B.B. Osthaus, I.H. Milne // *American Mineralogist*. – 1953. – V. 38. – № 7-8. – P. 707-724.
160. Alves, J.L. Study of selection and purification of Brazilian bentonite clay by elutriation: a XRF, SEM and Rietveld analysis / J.L. Alves, A.E. Zanini, M.E. de Souza, M.L.F. Nascimento // *Cerâmica*. – 2016. – V. 62. – № 361. – P. 1-9.
161. Пат. № 2007090355, Китай // A method for purification of montmorillonit, purified montmorillonite and composition thereof. – 2007.
162. Пат. № 2297434, Россия // Способ получения активированного бентонита. – 2005.
163. Пат. № 2199504, Россия // Способ активации бентонитовой глины. – 2003.
164. Мостальгина, Л.В. Кислотная активация бентонитовой глины / Л.В. Мостальгина, Е.А. Чернова, О.И. Бухтояров // *Физическая химия*. – № 9. – С. 57-61.



165. Breen, C. Acid-activated organoclays preparation, characterization and catalytic activity of polycation-treated bentonites / C. Breen, R. Watson // *Applied Clay Science*. – 1998. – V. 12. – № 6. – P. 479-494.
166. Christidis, G.E. Acid action and bleaching capacity of bentonites from the islands Milos and Chios, Aegean, Greece / G.E. Christidis, P.W. Scott, A.C. Dunham // *Applied Clay Science*. – 1997. – V. 12. – № 4. – P. 329-347.
167. Мосталыгина, Л.В. Кислотная активация бентонитовой глины / Л.В. Мосталыгина, Е.А. Чернова, О.И. Бухтояров // *Вестник Южно-Уральский государственного университета*. 2012. – № 24. – С. 57-61.
168. Анарбекова, Ж.К. Обработка бентонитовой глины ортофосфорной кислотой / Ж.К. Анарбекова, А.И. Везенцев // *Инновационные пути решения актуальных проблем природопользования и защиты окружающей среды. Международная научно-техническая конференция*. – 2018. – С. 3-9.
169. Даудова, А.Л. Кислотная модификация бентонитов различного химического состава / А.Л. Даудова, В.Х. Межидов, С.С. Висханов // *Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки*. – 2015. – № 1. – № 182. – С. 118-123.
170. Акимбаева, А.М. Оценка структурных и сорбционных характеристик активированного бентонита / А.М. Акимбаева, Е.Е. Ергожин // *Коллоидный журнал*. – 2007. – Т. 69. – № 4. – С. 437-443.
171. Балыкбаева, Г.Т. ИК-спектры модифицированной бентонитовой глины / Г.Т. Балыкбаева, С. Тамшыбаев, А.М. Кыргызбаева // *Вестник науки и образования*. – 2016. – № 5. – С. 6–7.
172. Аннагиев, М.Х. Исследование текстурных характеристик бентонитов месторождения Азербайджан / М.Х. Аннагиев, У.А. Мамедов // *Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук*. – 2010. – № 2. – С. 10–13.
173. Novaković, T. Synthesis and characterization of acid-activated Serbian smectite clays obtained by statistically designed experiments / T. Novaković, L. Rozić, S. Petrović, A. Rosić // *Chemical Engineering Journal*. – 2008. – № 137. – P. 436-442.

174. Сулейманова, Е.А. Исследование влияния активации на гидратационные свойства бентонитов методом ЯМР /Е.А. Сулейманова, Б.И.Гизатуллин, Р.В. Архипов, Ф.А. Трофимова, Т.З. Лыгина // Вестник Казанского Технологического университета. – 2011. – № 18. – С. 50-55.
175. Дудина, С.Н. Влияние условий ИК-обработки природных глин на эффективность очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов / С.Н. Дудина // Научные исследования, наносистемы и ресурсосберегающие технологии в стройиндустрии. – 2007. – С. 47.
176. Дудина, С.Н. Влияние условий УФ-обработки природных глин на эффективность очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов / С.Н. Дудина // Научные исследования, наносистемы и ресурсосберегающие технологии в стройиндустрии. – 2007. – С. 50.
177. Дудина, С.Н. УФ и ИК-обработка природных глин в очистке сточных вод от ионов тяжелых металлов / С.Н. Дудина // Научные исследования, наносистемы и ресурсосберегающие технологии в стройиндустрии. – 2007. – С. 55.
178. Иванова, Е.Н. Адсорбенты для разделения газовой смеси кислород–аргон на основе пилларированных монтмориллонитовых глин /Е.Н. Иванова, Н.Н. Бурмистрова, М.Б. Алехина, Т.В. Конькова // Успехи в химии и химической технологии. – 2015. – Т. 29. – № 3. – С. 74-76.
179. Baksh, M.S.A. Unique adsorption properties energy profiles of microporous and potential pillared clays / M.S.A. Baksh, R.T. Yang // American Institute of Chemical Engineers Journal. – 1992. – V. 38. – № 9. – P. 1357-1368.
180. Molinard, A. Controlled gas adsorption properties of various pillared clays / A. Molinard, E.E. Vansant // Adsorption. – 1995. – V. 1. – № 1. – P. 49-59.
181. Song, K. Characterization of montmorillonite surfaces after modification by organosilane / K. Song, S. Giselle // Clays and clays minerals. – 2001. – V. 49. – № 2. – P. 119-125.
182. Модификация натриевого монтмориллонита поли (диаллилдиметил-аммония) хлоридом / А.В.Навроцкий, С.Г.Кришталь, Е.Г.Кришталь //

Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2010. – № 2. – С. 146-150.

183. Каспржицкий, А.С. Разработка новых органоглин на основе цвитерионных ПАВ для получения полимерных нанокомпозитов с регулируемыми свойствами / А.С. Каспржицкий, Г.И. Лазоренко, В.А. Явна // В сборнике: Новые материалы. Сборник материалов. – 2016. – С. 109-110.

184. Пат. № 2430883, Россия // Способ модификации монтмориллонита. – 2010.

185. Хавина, Е.Ю. Модифицированный монтмориллонит как компонент полимерного материала с регулируемой скоростью деструкции / Е.Ю. Хавина, В.Б. Иванов // Структура и динамика молекулярных систем. – 2017. – С. 127.

186. Zakusin, S.V. Modification of the adsorption properties of montmorillonite by the thermochemical treatment /S.V. Zakusin, V. Krupskaya, O. Dorzhieva, A.P. Zhuhlistov, E.A. Tyurina // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2015. – Т. 15. – № 6. – С. 874-883.

187. Achilias, D.S. Polymerization kinetics and thermal properties of poly(alkyl methacrylate)/organomodified montmorillonite nanocomposites / D.S. Achilias, P. Siafaka, A.K. Nikolaidis // Polymer International. – 2012. – V. 61. – № 10. – P. 1510-1518.

188. Choi, Y.S. Synthesis of exfoliated acrylonitrile–butadiene–styrene copolymer (ABS) clay nanocomposites: role of clay as a colloidal stabilizer / Y.S. Choi, M.Z. Xu, I. Chung // Polymer. – 2005. – V. 46. – P. 531-539.

189. Greenland, D.J. Adsorption of polyvinylalcohols by montmorillonite / D.J. Greenland // Journal of Colloid Science. – 1963. – V. 18. – P. 647-664.

190. Parfitt, R.L. Adsorption of poly-(ethylene glycols) on montmorillonite / R.L. Parfitt, D.J. Greenland // Clay Mineral. – 1970. – V. 8. – P. 305-323.

191. Levy, R. Interlayer adsorption of polyvinylpyrrolidone on montmorillonite / R. Levy, C.W. Francis // Journal of Colloid and Interface Science. – 1975. – V. 50. – P. 442-450.

192. Dizman, C. Polysulfone/Clay Nanocomposites by in situ Photoinduced Crosslinking Polymerization / C. Dizman, S. Ates, T. Uyar, M.A. Tasdelen, L. Torun, Y. Yagci // *Macromolecular Materials and Engineering*. – 2011. –V. 296. – № 12. – P. 1101–1106.
193. Unnikrishnan, L. Synthesis and characterization of polysulfone/clay nanocomposite membranes for fuel cell application / L. Unnikrishnan, S. Mohanty, S.K. Nayak, N. Singh // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2012. – V. 124. – P. 309-318.
194. Anadão, P. Influence of the Clay Content and the Polysulfone Molar Mass on Nanocomposite Membrane Properties / P. Anadão, R.R. Montes, N.M. Larocca, L.A. Pessan // *Applied Surface Science*. – 2013. – V. 275. – P. 110-120.
195. Monticelli, O. Preparation and Properties of Polysulfone–Clay Composite Membranes / O. Monticelli, A. Bottino, I. Scandale, G. Capannelli, S. Russo // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2007. – V. 103. – P. 3637-3644.
196. Voicu, S.I. Nanostructured Polysulfone Composite Membranes / S.I. Voicu, F. Aldea, M. Radut, G. Nechifor // *Scientific Bulletin-University Politehnica of Bucharest*. – 2008. – V. 70. – № 3. – P. 39-46.
197. Sinha Ray, S. Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review from Preparation to Processing / S. Sinha Ray, M. Okamoto // *Progress in Polymer Science*. – 2003. – V. 28. – № 11. P. 1539-1641.
198. Hussain, F. Review Article: Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview / F. Hussain, M. Hojjati, M. Okamoto, R.E. Gorga // *Journal of Computational and Applied Mathematics*. – 2006. – V. 40. – № 17. – P. 27–32.
199. Paul, D.R. Polymer Nanotechnology. Nanocomposites / D.R. Paul, L.M. Robeson // *Polymer*. – 2008. – V. 49. – P. 3187-3204.
200. Alosaimi, A. M. Polysulfone-based modified organoclay nanocomposites as a promising breast anticancer agent / A.M. Alosaimi, M.A. Hussein, M.Y. Abdelaal, M.A. Elfaky, T.R.Sobahi, A.M.Abdel-Daiem // *Cogent Chemistry*. – 2017. – V. 3. – № 1. – P. 1-17.

201. Мусаев, Ю.И. Особенности синтеза и механизмы реакций получения полиарилатов, простых ароматических полиэфиров и полипирролов в неводных средах: докт. дисс. / Мусаев Юрий Исрафилович – Нальчик, 2004.