

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КАЗАНСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



Гришин Сергей Вячеславович

**ТЕРМОСТОЙКИЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ ОЛИГОЭФИРЫ НА ОСНОВЕ
4-ГИДРОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ**

2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Дебердеев Тимур Рустамович

Казань - 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	9
1.1 Термостойкость полимерных материалов	9
1.2 Виды термостойких полимеров	12
1.2.1 Ароматические полиэферы	14
1.3 Жидкокристаллическое состояние полимеров.....	16
1.3.1 Понятие о жидкокристаллическом состоянии полимеров.....	16
1.3.2 Жидкокристаллические полимеры с главной цепью.....	17
1.3.3 Применение жидкокристаллических полимеров основной цепи.....	20
1.3.4 Синтез полностью ароматических термотропных полиэферов	22
1.3.4.1 Термотропный жидкокристаллический полиэфир на основе 4-гидроксibenзойной кислоты.....	25
1.3.5 Соотношения структура-свойство полностью ароматических термотропов.....	27
1.3.6 Модификация жидкокристаллических полимеров основной цепи.....	29
1.3.6.1 Случайная сополимеризация.....	29
1.3.6.2 Введение изгибов в основную цепь.....	30
1.3.6.3 Модификация гибкими сегментами	32
1.3.6.4 Введение латеральных групп	33
1.3.7 Синтез сополиэферов как способ улучшения технологичности жесткоцепных полиэферов	34
Выводы по литературному обзору	42
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	44
2.1 Характеристика реагентов.....	44
2.2 Описание способа получения.....	46
2.2.1 Синтез олигоэферов на основе 4-гидроксibenзойной кислоты и фенилового эфира 4-гидроксibenзойной кислоты.....	47
2.2.2 Синтез олигоэферов на основе 4-гидроксibenзойной кислоты в сочетании с терефталевой кислотой и 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропаном, изофталевой кислотой и гидрохиноном	48
2.2.3 Синтез олигоэферов на основе 4-гидроксibenзойной кислоты, 1,5-дидроксинафталина, изофталевой и терефталевой кислот.....	50
2.2.4 Синтез олигоэферов на основе 4-гидроксibenзойной кислоты, 2,2`-дифеновой кислоты гидрохинона и 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропана.....	52

2.2.5 Синтез олигоэфиров на основе 4-гидроксибензойной кислоты, 4,4'-оксибис-бензойной кислоты, гидрохинона и 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропана.....	53
2.3 Методы исследования.....	55
2.3.1 Кинетические методы исследования.....	55
2.3.2 Инфракрасная спектроскопия.....	55
2.3.2.1 Определение молекулярной массы методом ИК–спектроскопии.....	55
2.3.3 Ядерная магнитно-резонансная спектроскопия.....	55
2.3.4 Рентгеноструктурный анализ.....	58
2.3.4.1 Определение размера структурных элементов.....	58
2.3.4.2 Определение степени кристалличности.....	59
2.3.5 Исследование термических свойств методом термогравиметрического анализа.....	59
2.3.6 Исследование фазовых переходов методом дифференциальной сканирующей калориметрии.....	61
2.3.7 Поляризационная оптическая микроскопия.....	61
2.3.8 Физико-механические методы исследования.....	61
2.3.9 Стойкость к воздействию агрессивных сред.....	61
3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	62
3.1. Олигоэфиры на основе 4-гидроксибензойной кислоты и фенолового эфира 4-гидроксибензойной кислоты.....	62
3.1.1 Структура олигоэфиров.....	62
3.1.2 Кинетические характеристики реакции синтеза.....	64
3.1.3 Термические свойства.....	69
3.1.4 Фазовые переходы.....	72
3.1.5 Взаимосвязь фазовых переходов и структуры олигоэфиров.....	74
3.1.6 Физико-механические свойства.....	78
3.1.7 Выводы.....	79
3.2 Олигоэфиры на основе 4-гидроксибензойной кислоты в сочетании с терефталевой кислотой и 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропаном, изофталевой кислотой и гидрохиноном.....	79
3.2.1 Структура олигоэфиров.....	80
3.2.2 Термические свойства.....	85
3.2.3 Фазовые переходы.....	87
3.2.4 Выводы.....	92
3.3 Олигоэфиры на основе 4-гидроксибензойной кислоты, 1,5-дидроксинафталина, изофталевой и терефталевой кислот.....	92
3.3.1 Структура олигоэфиров.....	93

3.3.2 Термические свойства.....	98
3.3.3 Фазовые переходы.....	100
3.3.4 Выводы.....	102
3.4 Олигоэфиры на основе 4-гидроксibenзойной кислоты, 2,2'-дифеновой кислоты гидрохинона и 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропана	102
3.4.1 Структура олигоэфиров.....	103
3.4.2 Термические свойства.....	107
3.4.3 Фазовые переходы.....	108
3.4.4 Выводы	110
3.5 Олигоэфиры на основе 4-гидроксibenзойной кислоты, 4,4'-оксибисбензойной кислоты, гидрохинона и 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропана	111
3.5.1 Структура олигоэфиров.....	111
3.5.2 Термические свойства.....	113
3.5.3 Фазовые переходы.....	115
3.5.4 Выводы	117
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	118
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	120
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	121
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	135

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Одним из приоритетных направлений полимерной индустрии является создание материалов с улучшенным комплексом свойств для применения в высокотехнологичных отраслях промышленности. Особое место в данной области занимают термостойкие жесткоцепные жидкокристаллические (ЖК) полиэфиры. Они получили распространение в качестве термостойких материалов с высокими прочностными свойствами.

Однако, линейные жесткоцепные ароматические ЖК полиэфиры в большинстве случаев являются неплавкими или плавятся при температурах, превышающих температуру их деструкции, что затрудняет их переработку. Наибольший интерес представляет совершенствование химического строения жесткоцепного ароматического полиэфира на основе пара-гидроксibenзойной кислоты путем введения в структурное звено фрагментов дикарбоновых кислот, нафтолов, двухатомных фенолов и их эффективное комбинирование. Функциональное применение данных мономеров позволяет улучшить технологичность без отрицательного воздействия на термостойкость.

Вместе с тем имеется весомый вопрос о пересмотре способа синтеза полиэфиrow с использованием альтернативных мономеров, поскольку текущий способ имеет ряд недостатков: использование дорогостоящих прекурсоров для синтеза мономеров и невозможность повторного использования побочного продукта поликонденсации.

Таким образом, актуальность и необходимость разработки новых ароматических ЖК полиэфиrow обусловлены их особенностями конструирования, положительными свойствами и широким спектром применения в промышленности и фундаментальной науке. Одновременно с этим, значимость этих материалов заключается в возможности получения широкого спектра композиционных материалов с разнообразными характеристиками на их основе.

Степень разработанности темы исследования. В литературе имеется достаточное количество публикаций, посвященных синтезу и исследованию свойств жидкокристаллических и термостойких полимеров, однако существует большой спектр перспективных мономеров для синтеза сополиэфиров 4-гидроксibenзойной кислоты, по которым нет исследований.

Создание термостойких полимеров с использованием эффективных технологических процессов и разработка способов их применения являются основными задачами научных исследований в области производства пластмасс. Мировые компании, такие как DuPont, Davies Nitrate Co., Rogers Corp., Kwantum, Liquido Nitrogen Processing Corp., UPJohn, Richard Klinger Ltd., Allegheny Plastics Corp. и другие, занимаются этим важным направлением.

Работы ученых, таких как Михайлин Ю.А., Хасбулатова З.С. и других, подтверждают актуальность создания высоконаполненных композитных материалов на основе термостойких полимеров с ценными свойствами и их практическую значимость.

Целью работы являлись синтез и исследование структуры, термических и мезоморфных свойств ароматических олигоэфиров на основе 4-гидроксibenзойной кислоты.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Подбор оптимальных параметров синтеза олигоэфиров.
2. Синтез термотропных ароматических олигоэфиров.
3. Идентификация химического строения полученных соединений методом ИК-спектроскопии и ¹H ЯМР-спектроскопии.
4. Исследование термических свойств полученных олигоэфиров и кинетики термодеструкции.
5. Определение температурного интервала мезофазы и исследование фазовых переходов методами дифференциальной сканирующей калориметрии и поляризационной оптической микроскопии.

Научная новизна работы

Установлены кинетические параметры реакции поликонденсации фенолового эфира 4-гидроксibenзойной кислоты, вычислены константы скорости и энергия активации. Показано, что использование фенолового эфира 4-гидроксibenзойной кислоты в синтезе олигоэфиров за счет дезактивации карбоксильной группы позволяет получить продукт с высокими значениями молекулярной массы, большим выходом и более высокими показателями термической стабильности в сравнении с олигоэфирами, полученными поликонденсацией 4-гидроксibenзойной кислоты.

Получены 4 ряда термостойких олигоэфиров на основе фенолового эфира 4-гидроксibenзойной кислоты и установлено, что оптимальное сочетание мезогенов, гибких спейсеров и фрагментов, создающих изгибы в основной цепи и снижающих межмолекулярное взаимодействие, путем комбинации исходных мономеров (терефталевой, изофталевой, 2,2'-дифеновой, 4,4'-оксибисбензойной кислот, а также 1,5-дигидроксинафталина, 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропана и гидрохинона) приводит к наличию жидкокристаллического состояния в олигоэфирах и высокой термостойкости.

Теоретическая и практическая значимость работы

Найдены оптимальные условия синтеза ЖК олигоэфиров на основе 4-ГБК. Разработан эффективный способ модификации ароматических ЖК олигоэфиров на основе 4-гидроксibenзойной кислоты, позволяющий получить высокие результаты термической стабильности и оптимальные температурные интервалы для переработки и эксплуатации

изделий. Выявлены и изучены оптимальные составы синтезированных олигомеров и предложены области их применения.

Придание жидкокристаллического состояния термостойким олигоэфирам позволяет перерабатывать данный класс полимеров ниже температуры изотропизации, что открывает новые возможности в их эксплуатационных характеристиках: повышение ориентационных характеристик, минимизация термической деструкции при переработке, улучшение условий переработки и др.

На основании данной диссертационной работы на предприятии АО «МИПП НПО Пластик» опытно внедрены в производство жидкокристаллические олигоэфиры 4-гидроксibenзойной кислоты. Изготовлены экспериментальные пленки толщиной $30 \pm 1,5$ микрон методом плоскощелевой экструзии. Полученные пленки проявляют анизотропные диэлектрические свойства, обусловленные наличием жидкокристаллического состояния во время переработки.

Методы и методология исследования. Объектами исследования были олигоэфиры, полученные на основе 4-гидроксibenзойной кислоты и фенилового эфира 4-гидроксibenзойной кислоты. Кроме того, были изучены четыре ряда жидкокристаллических олигоэфиров, на основе 4-гидроксibenзойной кислоты, дикарбоновых ароматических кислот (терефталевая, изофталевая, 2,2'-дифеновая, 4,4'-оксибисбензойная кислоты), фенолов (2,2-бис(4-гидроксифенил)пропан, гидрохинон) и нафтола (1,5-дигидроксинафталин). Методология исследования базируется на создании структуры олигоэфиров с оптимальным сочетанием мезогенов и спейсеров, исследованием их свойств с использованием современных методов. Структурные свойства полученных соединений определялись с помощью ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа и ядерного магнитного резонанса. Для определения термостойкости полученных олигоэфиров использовался термогравиметрический анализ. Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и поляризационной оптической микроскопии изучены мезоморфные свойства.

Положения, выносимые на защиту:

- Высокотемпературная каталитическая поликонденсация 4-ГБК, двухосновных ароматических кислот, нафтола и фенолов различного строения;
- Синтез и структура олигоэфиров на основе 4-ГБК;
- Термические свойства гомоолигомера и олигоэфиров на основе 4-ГБК;
- Особенности мезоморфных свойств олигоэфиров на основе 4-ГБК.

Степень достоверности результатов. Достоверность полученных результатов исследований и выводов на их основе подтверждается хорошей воспроизводимостью результатов и взаимосогласованностью структуры использованных мономеров и характеристик олигоэфиров, исследованных с использованием комплекса современных физико-химических и физико-механических методов исследований.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на научных конференциях различного уровня: международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (2020, 2021, Москва); всероссийская научная конференция «Физикохимия полимеров и процессов их переработки» (Иваново, 2019); всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем» (Йошкар-Ола, 2020); всероссийская научная конференция (с международным участием) преподавателей и студентов ВУЗов «Актуальные проблемы науки о полимерах» (Казань, 2023); всероссийская молодежная конференция «Достижения молодых ученых: химические науки» (Уфа, 2020).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 19 работ, из них 2 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ для размещения материалов диссертаций, 2 статьи в изданиях, входящих в базу данных SCOPUS, 15 тезисов докладов на конференциях различного уровня.

Работа выполнена на кафедре технологии переработки полимерных композиционных материалов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет».

Личный вклад автора состоял в участии в постановке цели и задач работы, поиске, анализе и систематизации литературных данных, планировании, подготовке и проведении экспериментальных исследований, обсуждении, анализе и интерпретации полученных результатов, формулировке выводов, подготовке и оформлении статей и тезисов докладов.

Объем и структура диссертации. Диссертация изложена на 135 страницах, содержит 111 рисунков, 23 таблицы, 31 уравнение и состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы, включающего 168 источников. В первой главе приведен литературный обзор, в котором рассмотрены жидкокристаллические полимеры, их особенности и области применения. Вторая глава содержит экспериментальные данные проведенных исследований. В третьей главе представлены результаты исследований.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности. Диссертация соответствует паспорту специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов в пунктах 1,6 области исследований.

Автор выражает глубокую признательность и благодарность научному руководителю д.т.н., профессору Т.Р. Дебердееву за чуткое руководство, всестороннюю поддержку и за участие в обсуждении результатов диссертационной работы. Автор также считает своим долгом выразить искреннюю благодарность к.х.н., доценту А.И. Ахметшиной, д.т.н. профессору Р.Я. Дебердееву, к.т.н., доценту Л.К. Каримовой, к.х.н. Э.К. Игнатъевой за помощь в проведении исследований и обсуждении полученных результатов.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

С течением времени потребности человека меняются. Наука и техника несут ответственность за обеспечение этих потребностей. Одной из таких потребностей, особенно в сфере высоких технологий, являются полимеры, способные выдерживать высокие температуры [1-3]. Прогресс в этой области обусловлен требованиями аэрокосмической промышленности, где для замены многих тяжелых металлов необходимы термостойкие полимеры с малым весом, легкой формуемостью и технологичностью.

Ароматические полиэферы являются одним из важных классов термостойких полимеров [4,5]. Их практическое значение проявляется в высокой термо-, тепло- и химической стойкости, а также хороших механических свойствах и возможности легкой переработки. Особенностью ароматических полиэферов является их способность переходить в жидкокристаллическое состояние, что дополняет будущие изделия дополнительными полезными свойствами [6].

Решение задач синтеза ароматических полиэферов и развитие методов их получения с прогнозируемыми комплексными свойствами являются актуальными задачами для практического использования и фундаментальных исследований. Также важно разрабатывать различные композиционные материалы на основе ароматических полиэферов с разнообразными свойствами.

1.1 Термостойкость полимерных материалов

Поиск термостойких полимеров начался примерно в 1960 году, и продолжается разработка этих материалов, способных длительное время выдерживать повышенные температуры [4,7]. Интенсивный интерес к этим полимерам обусловлен новыми технологическими процессами, требующих использования более высоких температур при работе различных аппаратов и устройств. Термически стабильные или высокоэффективные полимеры диктуют высокие температуры плавления (размягчения), устойчивость к окислительной деградациии при повышенных температурах, устойчивость к другим (неокислительным) термолитическим процессам, а также стабильность к радиации и химическим реагентам.

Определение термостабильности полимера включает в себя множество методов измерения, свойств и факторов, влияющих на каждый из них (время, скорость нагрева, атмосфера и т.д.). На практике оценивают термическую стабильность по температуре, при которой происходит определенная потеря веса, наблюдаемая термогравиметрическим анализом (ТГА) [8]. Современный подход к оценке термостойкости — оценить время сохранения свойств при температуре. Один и тот же полимер может выдерживать 177°C в течение 30 000 часов, или 240°C

в течение 1000 часов, или 538°C в течение 1 ч или 816°C в течение 5 мин [9]. Нужные параметры конечно же диктуются областью использования термостойкого материала.

Основное отличие термостойких полимеров от обычных полимеров заключается в том, что термостойкие полимеры могут сохранять желаемые свойства при высоких температурах. В общих чертах термин «термостойкие» относится к полимерам, способным сохранять свои физико-механические свойства при температуре 250°C в течение длительного времени, при 500°C в течение среднесрочного периода и до 1000°C в течение нескольких секунд [8].

Термостойкие полимеры обладают высокой температурой размягчения или плавления и демонстрируют приемлемую устойчивость к термоокислительной деструкции, неокислительным термическим процессам, а также радиации и химическим веществам. Разработаны различные методы повышения термостойкости полимеров, среди которых важнейшими являются: повышение кристалличности полимеров, сшивание макромолекулярных цепей, удаление слабых связей (алифатических, циклоалифатических, NH и т. д.) из химической структуры, и добавление термостойких микро- или наноразмерных наполнителей и волокон в массу полимера [7].

Однако указанные методы, несомненно, снизят растворимость и технологичность полимеров. Как правило, любой фактор, повышающий термостойкость, снижает растворимость и технологичность полимера. Поэтому было предложено несколько структурных модификаций для улучшения растворимости и технологичности без слишком большого ущерба термостойкости, включая введение в структуру гибких функциональных групп или изломных связей, таких как эфирные и сульфоновые группы, включение в структуру объемных подвесных групп (кардогрупп) основной цепи, нарушение молекулярной симметрии и регулярности цепи, а также сополимеризация. Понятно, что такие модификации могут в некоторой степени ухудшить термостабильность полимера, однако они необходимы для того, чтобы обеспечить лучшую пластичность и формуемость при промышленном применении полимерных материалов [9-11].

Термостойкость полимеров следует оценивать с двух точек зрения: химических и физических особенностей. С химической точки зрения прочность первичных связей в макромолекулярных цепях является наиболее важным параметром, влияющим на термостойкость полимера [12]. То есть, чем прочнее первичные связи, тем более термостабилен полимер. С другой стороны, слабые связи, которые подвержены расщеплению в жестких условиях, при разрыве ухудшают термомеханические свойства из-за снижения молекулярной массы.

Среди многочисленных функциональных групп ароматические кольца обладают наиболее прочными связями, возникающими в результате резонансной стабилизации делокализованных

электронов, и, следовательно, их присутствие в химической структуре полимера является ключевым условием для того, чтобы полимеры считались термостойкими.

С физической точки зрения, с другой стороны, существует несколько факторов, ослабляющих или усиливающих термостойкость полимера, таких как жесткость полимерной цепи, которая оказывает прямое влияние на термическую стабильность полимера. Лестничные полимеры, например, имеют жесткие макромолекулярные цепи из-за их двухцепочечной структуры, образованной последовательно расположенными соседними кольцами [13]. Увеличение молекулярной массы и реакции сшивания также приводят к улучшению термостойкости основной цепи полимера, что обусловлено увеличением межцепного взаимодействия в полимерных цепях.

Другим фактором, отрицательно влияющим на термостойкость полимера, являются вторичные силы притяжения, то есть диполь-дипольные взаимодействия и взаимодействия водородных связей. Кристалличность также способствует улучшению термической стабильности, действуя как физическое сшивание и, следовательно, увеличивая жесткость цепи и вторичные силы притяжения [14]. Тем не менее, существует ряд факторов, ухудшающих термостойкость полимерных цепей, например, разветвление, препятствующее плотной упаковке макромолекулярных цепей.

Следует отметить, что почти во всех случаях факторы, улучшающие термическую стабильность, могут отягощать синтез и применимость полимеров, ограничивая растворимость и пластичность полимера. Например, жесткие макромолекулярные цепи по своей природе неплавкие и трудноразрешимые, что приводит к невозможности переработки полимеров обычными методами [5,15].

Оценка термической стабильности.

Для каждого технического полимера рассматриваются два важных термических критерия для оценки максимальной температуры, при которой полимер можно использовать в конкретном применении [5]. К ним относятся:

1) термостойкость полимера, особенно в воздушной атмосфере (термоокислительная стабильность);

2) термическое размягчение основной цепи полимера.

Для оценки термических свойств полимеров доступно несколько аналитических методов:

1) Дифференциальная сканирующая колориметрия (ДСК): метод определения температуры стеклования T_c и температуры плавления $T_{пл}$.

2) Термогравиметрический анализ (ТГА): метод определения термостойкости полимера путем мониторинга потери веса в зависимости от температуры.

3) Изотермический термогравиметрический анализ (изотермический ТГА): метод определения термостойкости полимера путем мониторинга потери веса в зависимости от времени при постоянной температуре.

4) Термомеханический анализ (ТМА): метод определения механической реакции в зависимости от температуры.

1.2 Виды термостойких полимеров

Анализ показателей эксплуатационной теплостойкости различных и соответствующие температурные интервалы T_p работоспособности неармированных ПМ позволяет выделить 3 группы [1] (рисунок 1.1).

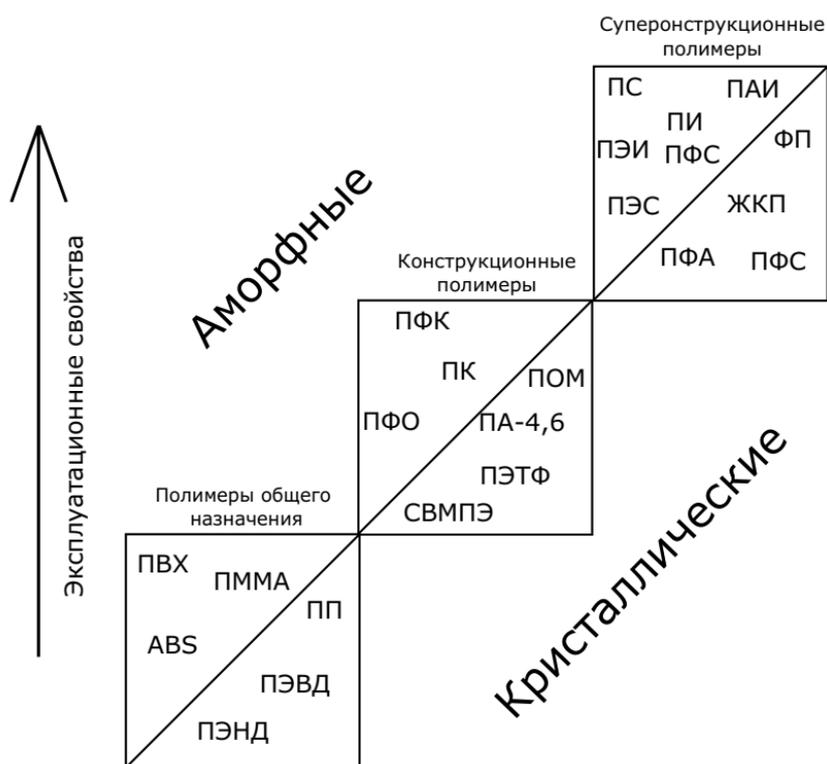


Рисунок 1.1 – Классификация полимеров в зависимости от их эксплуатационных свойств [5]

ПМ общетехнического назначения: Полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), полиэтилен низкой плотности (ПЭНП), полистирол (ПС), полипропилен (ПП), полиакрилаты, полиуретаны (ПУ), поливинилхлорид (ПВХ), полималеинаты, аминопласты.

I. Инженерно–технические (конструкционные ПМ): алифатические полиамиды (ПА), поликарбонаты (ПК), полифениленоксиды (ПФО), полиэтилентерефталат (ПЭТ), полибутилентерефталат (ПБТ), полисульфоны, фенопласты, эпоксипласты.

II. Термоустойчивые и конструкционные (суперконструкционные) ПМ, в первую очередь полиарилены и полигетероарилены: ароматические ПА, полиимиды, полиамидоимиды,

полиэфиримиды, полиэфирэфиркетоны (ПЭЭК), полиэфирсульфоны (ПЭС), полифениленсульфиды (ПФС), жидкокристаллические полимеры (ЖКП).

III. Суперконструкционные полимеры, исходя из названия, были разработаны для применения при высоких рабочих температурах (от 160°C), повышенных механических нагрузках, агрессивных химических средах и высокоэнергетических излучениях. Рынок суперконструкционных полимеров стабильно демонстрирует высокие темпы роста, связанные с незаменимостью их использования в машиностроении, электронике, авиации, роботостроении, медицине и др. высокотехнологичных областях. [1,16]

Первое место по объему производства с большим отрывом (86% от 180 млн.т. ПМ, произведенных в мире в 2000 г.) продолжают занимать термопласты первого поколения на основе гибкоцепных полимеров (ПЭ, ПП, ПВХ, ПС) и ПМ на их основе, которые используют главным образом в качестве упаковочных, диэлектрических, химстойких материалов [1]. Заметную долю общего объема производства составляют ПМ второго поколения на основе полиамидов, полистирола, ПЭТ, ПБТ.

Тем не менее, хотя и производимые в малом объеме, вполне определенное место на рынке занимают ПМ третьего поколения (конструкционного и специального назначения) на основе жесткоцепных полиариленов.

Были разработаны два основных синтетических метода для снижения жесткости цепей и, следовательно, улучшения их технологичности и повышения растворимости при сохранении характеристик термостойкости [17]. Первый — введение в химическую структуру повторяющейся единицы (гибких) мобилизующих связей, таких как эфир и сульфон, путем выбора подходящих мономера и сомономеров. Второй - синтез телехелатных олигомеров с молекулярной массой 500-4000, имеющих реакционноспособные концевые группы, и придание им желаемой конечной формы с последующей реакцией полимеризации путем нагревания олигомеров так, чтобы функциональные концевые группы вступали в реакцию друг с другом [2].

Благодаря внедрению новых концепций и методов повышения теплостойкости и термостойкости, достигнут наиболее значительный прогресс в области термостойких органических полимеров. В результате применения современных подходов, были разработаны две основные группы полимеров и материалов на их основе с различными целями и назначением:

1) Первая группа включает карбоциклические полимеры, такие как поликарбоциклы, полифенилены и полиарилены, предназначенные для работы при температурах до 250°C.

2) Вторая группа состоит из гетероциклических полимеров, таких как полигетероциклы и полигетероарилены, которые обладают термостойкостью до 500°C (обычно 250-350°C).

Для материалов первой группы, с целью придания им технологичности и улучшения гибкости молекулярной цепи, вводятся "шарнирные" атомы и группы. Также может

использоваться обрамляющая группа для регулирования межмолекулярного взаимодействия, растворимости и образования межмолекулярных химических связей при использовании олигокарбоциклов [18].

Наибольшее применение получили (в скобках указаны «шарнирные» звенья):

- полифениленоксиды ($-\text{O}-$, $-\text{CH}_3$; смеси с полистиролом – Норилы, Арилоксы); [19,20]
- полисульфоны ($-\text{O}-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{SO}_2-$); [20,21]
- полиэфирсульфоны ($-\text{O}-$, $-\text{SO}_2-$); [22]
- полиарилсульфоны ($-\text{SO}_2-$); [22]
- полифениленсульфиды марок Фортрон, Райтон ($-\text{S}-$); [19]
- ароматические полиэфиры (в том числе жидкокристаллические: $-\text{CO}-$, $-\text{O}-$); [17,23]
- полиэфирэфиркетоны ($-\text{CO}-$, $-\text{O}-$, $-\text{CO}-$); [24]
- поликетоны ($-\text{CO}-$) и сополимеры; [17]
- ароматические полиамиды ($-\text{NH}-\text{CO}$). [25]

Таким образом, существует несколько классов полимеров, позиционирующихся как термостойкие, одни из перспективных – ароматические полиэфиры.

1.2.1 Ароматические полиэфиры

Полиэфиры относятся к классу термостойких высокоэффективных (технических) пластмасс. Как следует из названия, в повторяющихся единицах они содержат сложноэфирную функциональную группу ($-\text{COO}-$). Впервые они были представлены Карозерсом в 1930-х годах как первый синтетический конденсационный полимер [4].

Полиэфиры синтезируются посредством реакции полимеризации конденсации между двухосновной кислотой с дигидрокси(диоловым) мономером или реакции самоконденсации гидроксикарбоновой кислоты, а также некоторых других способов, включая реакцию переэтерификации между диэфиром и диолом и реакцию межфазной полимеризации между хлорид двухосновной кислоты и диол. [26]

Очень важно ингибировать любые побочные реакции во время полимеризации, такие как дегидратация диола или декарбоксилирование мономеров двухосновных кислот, путем контроля температуры и других условий реакции. Побочные реакции препятствуют протеканию реакции полимеризации до полной конверсии, и, следовательно, желаемая молекулярная масса не может быть получена. В результате конечные свойства полученного полимера будут ухудшаться. Это одна из основных проблем при получении полиэфира [27].

С момента появления полиэфиров и развития ступенчатой полимеризации в 1970-х годах были синтезированы и опубликованы различные полиэфирные блок-сополимеры, среди которых только один был коммерчески успешным компанией Du Pont под торговой маркой Hytrel. Позже

компания Dow-Cargill представила другие полиэфиры, представляющие коммерческий интерес, включая поли(триметилентерефталат) (ПТТ) и поли(этиленнафталат) (ПЭН) для производства волокон и упаковки [28].

Насыщенные термопластичные полиэфиры в основном используются в виде волокон, пленок и формовочных деталей. Поли(гидроксibenзойная кислота), высокотемпературный термопластичный полиэфир, был представлен компанией Carborundum Company под торговым названием Eконоl. Этот полностью ароматический гомополиэфир получают в результате реакции самоэфирного обмена ацетоксибензойной кислоты, как показано на рисунке 1.2.

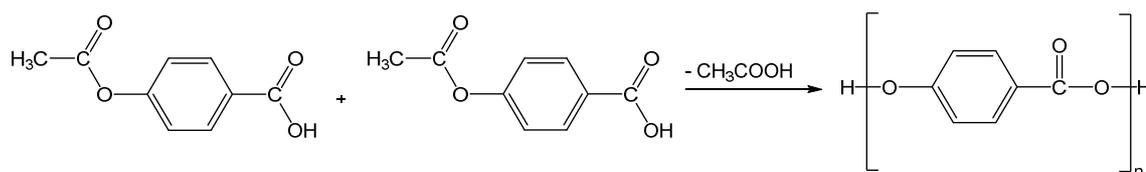


Рисунок 1.2 - Схема синтеза Эконола

Эконол также синтезируют в результате реакции самоконденсации п-ацетоксибензойной кислоты при высоких температурах. Он способен выдерживать температуру до 325°C для непрерывного обслуживания. Эконол практически нерастворим и обрабатывается методами спекания под давлением или ударного формования. Помимо хорошей термостойкости, Эконол обладает высокой стойкостью к растворителям, модулем упругости при изгибе и электроизоляционными свойствами. Его можно использовать для плазменного нанесения покрытий, когда требуется высокоэффективное покрытие с хорошей устойчивостью к нагреву, износу и коррозии. В Эконол можно добавлять несколько наполнителей, например, алюминиевую пудру. Его также можно смешивать с пластификаторами, такими как поли(тетрафторэтилен) (ПТФЭ), для использования в качестве термостойких герметиков и подшипников, используемых в аэрокосмической промышленности для производства деталей двигателей [27,29].

Очевидно, самый известный коммерческий полиэфир поли(этилентерефталат) (ПЭТ), который производится в наибольшем объеме и с наименьшей стоимостью среди всех полиэфиров и широко используется в пищевой промышленности, особенно в производстве бутылок для воды и напитков, благодаря своим превосходным барьерным свойствам. ПЭТ был впервые получен реакцией переэтерификации диметилтерефталата с избытком этиленгликоля при 150°C и последующей реакции полимеризации промежуточного соединения бис(2-гидроксиэтил)терефталата в диапазоне температур 270-280°C.

Поли(этилен-2,6-нафталат), ПЭН, представляет собой еще один термостойкий полиэфир, который получают реакцией 2,6-нафталевой кислоты с этиленгликолем. ПЭН имеет более жесткую молекулярную структуру по сравнению с ПЭТ и, следовательно, имеет лучшие

термические, механические и барьерные свойства [28]. ПЭН обладает лучшими термомеханическими свойствами, чем ПЭТ, но он дороже из-за более высокой стоимости мономера диметил-2,6-нафталиндикарбоксилата. Однако ПЭН нашел несколько применений в качестве высокопроизводительного материала, например, в качестве высокопрочных волокон, магнитных лент, современных фотопленок, а также в качестве компонентов, используемых в аэрокосмической промышленности.

1.3 Жидкокристаллическое состояние полимеров

1.3.1 Понятие о жидкокристаллическом состоянии полимеров

Жидкокристаллическое состояние в области конструкционных полимеров является специфической особенностью и выделяет данные полимеры в группу с особыми полезными свойствами. Ароматические полиэфиры линейного строения также могут обладать жидкокристаллическими свойствами [30,31].

В жидкокристаллическом (ЖК) состоянии вещество проявляет характеристики жидкости с точки зрения его подвижности, и в то же время оно проявляет характеристики кристаллического материала с точки зрения его оптических свойств из-за анизотропии в структуре [29,32].

ЖК-фазы также называют мезофазами или анизотропными фазами, поскольку их свойства зависят от направления. Они проявляют дальний ориентационный или позиционный порядок в одном или нескольких измерениях в ЖК-фазе [33].

Известны три основные мезофазы: нематическая, холестерическая и смектическая [34]. В нематической фазе молекулы или макромолекулы ориентированы в одном направлении, но их центр масс не имеет позиционного порядка. Холестерическая фаза, также называемая скрученной нематической фазой, образуется, когда в органической молекуле или в повторяющихся единицах макромолекулы присутствует хиральный центр. В этой фазе направления нематических доменов периодически меняются в пространстве по спирали. В смектической фазе молекулы не только ориентированы, но и упорядочены по позиции, образуя слоистые структуры. Упорядоченность молекул внутри слоев может варьироваться, а некоторые молекулы в некоторых случаях могут наклоняться на определенный угол относительно нормали к слою. Из-за этих различий существует классификация смектических фаз, обозначаемая буквами алфавита от S_{m_A} до S_{m_K} . [29-41].

Жидкокристаллические полимеры (ЖКП) представляют собой значимое научное и технологическое развитие области традиционных полимеров. Из ЖКП производятся: высокопрочные и высокомодульные волокна, прецизионные формованные небольшие детали, пленки с отличными барьерными свойствами, новые композиты, вспомогательные средства для

обработки, хранение информации, электрооптические дисплеи и нелинейно-оптические устройства [42].

Они обладают низкой вязкостью расплава, быстрым циклом формования, низкой усадкой формы, отличными механическими свойствами, хорошей стойкостью к растворителям, низким коэффициентом теплового расширения, низким водопоглощением, отличными барьерными свойствами, сегнетоэлектрическими свойствами и т. д. [29-42].

С точки зрения химической архитектуры ЖКП можно разделить на три основные группы. Их обычно называют основной цепью, боковой цепью и комбинированной основной цепью и боковой цепью, в зависимости от расположения мезогенных групп (единиц, образующих ЖК) в макромолекулах [43-44].

Мезогенные группы обычно имеют палочковидную или дискообразную форму. Однако также доступны пирамидоподобные и фазоподобные мезогены. Обычно стержнеобразные мезогены строятся за счет соединения двух и более жестких циклических единиц, которые могут быть сходными или разными. Обычные циклические звенья включают п-фенилен, 2,6-нафталин, 4,4'-бифенилен, транс-1,4-циклогексан, 1,4-бицикло[2.2.2]октан и гетероциклические кольца, а соединительные группы включают сложноэфирные группы, карбонат-, трансвинилен-, амид-, азометин-, азо-, азокси- и любые другие группы, которые могут ограничивать свободу вращения между двумя циклическими единицами [45]. Такие группы за счет сопряжения с ароматическими кольцами могут усиливать анизотропную поляризуемость, что, как следствие, приводит к увеличению мезогенной длины и жесткости, приводя к появлению стержнеобразных форм.

ЖКП также можно разделить на три основные группы: одна демонстрирует ЖК-фазу в расплаве (индуцированную нагреванием) и известна как термотропная, вторая демонстрирует ЖК-фазу в растворе (индуцированную растворителем) и называется лиотропной, а третья демонстрирует ЖК-фазу как в расплаве, так и в растворе и называется амфотропной [43-44].

1.3.2 Жидкокристаллические полимеры с главной цепью

Существует значительное количество термотропных полимеров с основной цепью, которые можно разделить на две группы. Первая группа включает полностью ароматические термотропные ЖКП, состоящие из стержнеобразных фрагментов, ориентированных вдоль основной цепи полимера, и имеющих жесткую и продолжительную конформацию. Вторая группа полимеров, известных как полугибкие термотропные ЖКП, состоит из регулярно чередующихся стержнеобразных фрагментов и гибких спейсеров в основной цепи.

Полиэфир, простые полиэфир [46] и полиуретаны [47] являются типичными примерами термотропных ЖКП последнего класса. Благодаря жесткости цепи и плотности упаковки

1970-х запатентовали ароматический сополиэфир на основе мономера бифенола и позже использовали торговое название Ekkcel I-2000 для тестирования рынка [58,59]. Через несколько лет после изобретения было диагностировано, что этот материал обладает характеристиками ЖК. Компания Eastman Kodak сообщила о первых хорошо изученных термотропных ароматико-алифатических сополиэфирах, полученных в результате реакции п-ацетоксибензойной кислоты и поли(этилентерефталата), которые позже были протестированы на рынке под торговой маркой X7G [41, 60-61]. Вехой в идентификации и коммерциализации термотропных ЖКП стало объявление на Гордонской конференции в начале 1970-х годов исследователя Eastman Chemical Джерри Джексона [41, 60-61] о том, что некоторые сополимеры ПЭТ с п-ГБК (п-гидроксibenзойная кислота) (X7G было обозначением специфической состав нематического сополимера) образовывал нематические жидкие кристаллы.

И Ekkcel, и X7G не удалось коммерциализировать, поскольку первый приходилось обрабатывать при чрезвычайно высоких температурах, а второй содержал слишком много ПЭТ, что снижало производительность. В начале 1980-х годов компания Celanese разработала различные поддающиеся обработке полностью ароматические термотропные полиэфиры и полиэфирамиды под торговой маркой Vestra, основываясь на составе, указанном в патентах и других источниках [62,63]. Ранняя разработка Vestra, направленная на применение оптоволокна, а также уникальные применения в электрических и электронных устройствах межсоединения были случайно обнаружены и разработаны в 1980-х годах. Сегодня волокна Кевлара заменили сталь, стекловолокно, асбест и графит для различных применений, включая радиальные шины, тормозные накладки и композиты. Серия смол Vestra предназначена для электронного, телекоммуникационного, медицинского и других применений. Экструдированные и выдувные пленки используются для изготовления силовых элементов и печатных плат соответственно [40,64].

Термотропные ЖКП основной цепи обладают уникальным сочетанием свойств как ЖК, так и обычных термопластичных состояний; к ним относятся технологичность в расплаве, высокие механические свойства, низкое поглощение влаги и превосходная термическая и химическая стойкость. Благодаря успешной разработке этих ЖКП и признанию их уникальных свойств как в научных кругах, так и в промышленности были проведены комплексные исследования и разработки [65-69]. Среди различных направлений НИОКР – синтез новых ЖКП [38-41,64-69], их реологическое поведение, морфология, совместимость и переработка ЖКП и смесей [70-71] привлекли наибольшее внимание. Недавние работы включают расширение комбинаций мономеров, приводящих к мезогенности основной цепи (72-79), а также расширение технологии ЖКП за счет включения термотропных термореактивных материалов на основе олигомеров ЖКП [79-80].

1.3.3 Применение жидкокристаллических полимеров основной цепи

Термотропные ЖКП имеют большой потенциал в качестве конструкционных материалов. Потенциальные области применения представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 - Корреляция между важными свойствами ЖКП и потенциальными областями применения.

Область применения	Важные свойства ЖКП	Примеры применения
Электроника / Электрика	Хорошая теплопроводность; Высокая диэлектрическая прочность; Низкая диэлектрическая проницаемость; Устойчивость к растворителям и агрессивным химическим веществам; Хорошие электроизоляционные свойства; Низкий тепловой коэффициент расширения; Высокая стабильность размеров;	Разъемы, переключатели, катушки реле, дефлекторы лазерного луча, потенциометры, электронная упаковка, оптические усилители
Медицина	Нетоксичность; Устойчивость к методам стерилизации; Низкая проницаемость; Высокая прочность;	Диагностика рака, тонкие пленки высокой прочности, оптические фильтры мембраны, фармакологические тесты, температурные индикаторы, диагностические средства
Самолетостроение	Низкий коэффициент теплового расширения, позволяющий соединить или заменить металлические детали; Отличные механические, химические и электрические свойства; Отличная термостойкость; Низкая вязкость во время обработки; Легкое заполнение форм, имеющих сложную геометрию; Низкая термическая усадка; Устойчивость к автомобильным жидкостям, растворителям и другим химикатам;	Электронные и электрические компоненты, компоненты топливной системы, автомобильные детали
Химическая промышленность	Отличная химическая стойкость и термостойкость; Низкая воспламеняемость; Высокая прочность; Возможность включения большого количества наполнителей;	Корпуса насосов, валы помп, насадка башни, клапаны, оборудование для химического анализа, оптические фильтры.
Бытовое оборудование	Температурная устойчивость; Химическая устойчивость; Прозрачность микроволновой печи; Прочность; Устойчивость к окрашиванию и неправильному обращению;	Микроволновое оборудование, компоненты для компакт-дисков для приготовления пищи, пленки

Термотропные ЖКП обладают высокой прочностью и жесткостью в направлении молекулярного выравнивания, а их низкая вязкость расплава и низкая усадка облегчают обработку. Большинство применений ЖКП основной цепи основано на превосходных механических свойствах этих материалов [64-71].

Высокий модуль упругости и высокая прочность на разрыв возникают, когда молекулы полимера выравниваются и расширяются. В обычных изотропных полимерах молекулы имеют тенденцию выравниваться и раскручиваться в полях растяжения и сдвига, но отскакивают и частично теряют свою ориентацию при снятии напряжения. Для получения высокого модуля необходимы следующие условия: отдельная молекула должна быть жесткой, расположение молекул должно быть почти идеальным, а соотношение ароматических и алифатических связей должно быть высоким. Этим условиям удовлетворяют полностью ароматические ЖКП из-за их высокой склонности выравниваться и оставаться в этой ориентации. Химические структуры полностью ароматических ЖКП дают хороший ответ на эти условия.

Поскольку термотропные полностью ароматические ЖКП обладают такими характеристиками, как высокая прочность, низкая вязкость расплава, низкая усадка, простота обработки, отличная термостойкость, низкое водо- и газопоглощение, они находят широкое применение в следующих областях: волокна, стержни, листы, композиты. в машиностроительной и химической промышленности; носители микросхем, разъемы, переключатели, используемые в электронике; соединители, соединители, буферы, используемые в оптоволокне; внутренние компоненты, кронштейны в аэрокосмической отрасли; и так далее [64-71].

Волокна ЖКП обладают высокой прочностью и жесткостью, а также имеют небольшой вес. Ткани из волокон ЖКП (таких как волокна Vectran) использовались в качестве баллистической одежды, шлемов, военных бронежилетов и парусов яхт. Превосходная устойчивость к порезам/разрывам и теплоизоляция также делают волокна ЖКП желательными для изготовления защитных перчаток и одежды.

Листовые изделия, изготовленные из вариантов ЖКП с минеральным наполнителем или многослойных ламинатов из меди и ЖКП, использовались для термоформования и гальванического покрытия печатных плат.

Стержни ЖКП большого диаметра, экструдированные из расплава, использовались для замены стальной проволоки и даже в качестве силовых элементов в оптических кабелях. Это связано с тем, что стержни ЖКП обладают следующими характеристиками: легкостью и гибкостью, отличными прочностными свойствами, которые предотвращают разрыв оптических волокон в процессе укладки, очень маленький отрицательный коэффициент теплового расширения, который сводит к минимуму внешнее напряжение, хорошую химическую стойкость и низкое водопоглощение [64-71].

Заклепки ЖКП представляют собой привлекательную альтернативу металлу для крепежа без высокой стоимости и большого веса титана или проблем с коррозией, связанных с алюминием. Поскольку волокна Vectran прочные, неабразивные, размерно- и термически стабильные, их также используют для усиления тормозных накладок. Добавление наполнителей или армированных волокнами элементов в чистые смолы ЖКП может быть лучшим подходом для получения изделий высокого качества методом литья под давлением. [64-71].

1.3.4 Синтез полностью ароматических термотропных полиэфиров

В литературе описан синтез термотропных полиэфиров достаточно высокой молекулярной массы [46, 81-82]. Обычно полностью ароматические термотропные полиэфиры получают реакциями конденсации или ступенчатой полимеризации.

Некоторые сложные полиэфиры могут быть получены путем межфазной поликонденсации или реакций поликонденсации в растворе. Для реакций поликонденсации в растворах часто используют *o*-дихлорбензол, 1-хлорнафталин, дифениловый эфир и другие растворители. Конденсат HCl, образующийся в результате этих реакций, удаляют из реактора при помощи потока инертного газа или вакуума.

Обычно реакции низкотемпературной поликонденсации ароматических диолов и хлоридов ароматических дикарбоновых кислот дают полиэфиры с более низкой молекулярной массой по сравнению с теми, которые получаются в результате реакции высокотемпературной поликонденсации. Это происходит преимущественно из-за низкой растворимости ароматических полиэфиров в обычных растворителях. Таким образом, если полиэфир осаждается из реакционной смеси до окончания реакции, получают продукт с низкой молекулярной массой.

Растворителями для низкотемпературного пути являются CH₂Cl₂, 1,1,2,2-тетрахлорэтан и др. В качестве акцепторов HCl обычно используют пиридин и триэтиламин [46, 81-82].

Cottis и его коллеги [58], а также Duska и его коллеги [83], разработали другой метод для создания высокомолекулярных ароматических полиэфиров. В этом методе необходимые количества ароматического диола, ароматической дикарбоновой кислоты и/или мономера ароматической оксикислоты реагируют с избытком уксусного ангидрида для ацетилирования всех гидроксигрупп. Затем суспензию нагревают, постепенно повышая температуру и одновременно отгоняя образовавшуюся уксусную кислоту. Эта уксусная кислота образуется как в реакции ацетилирования, так и в реакции ацидолиза.

Полимеризацию в состоянии расплава продолжают до получения олигомера с молекулярной массой (M_w) равной 2000-3000. Затем расплав охлаждают, что приводит к образованию твердого продукта, а затем измельчают его в мелкий порошок. Дальнейшую полимеризацию мелкодисперсного порошка проводят в твердом состоянии под азотным потоком

до достижения более высокой молекулярной массы. Реакция представлена в уравнении на рисунке 1.4.

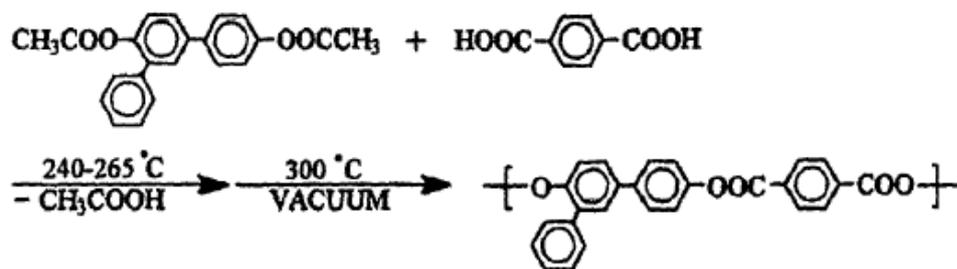


Рисунок 1.4 – Полимеризация полиэфира в расплаве

Обычно для этой реакции используются ацетаты натрия, калия, магния, цинка, марганца, кобальта и оксид сурьмы (III) в качестве катализаторов.

Еще один вариант реакции поликонденсации в расплаве состоит в реакции дифенилового эфира ароматической дикарбоновой кислоты с ароматическим диолом с выделением фенола в виде конденсата, который удаляют в вакууме. Однако эта реакция имеет недостаток в низкой скорости образования фенола и неудобстве его удаления из реактора по сравнению с уксусной кислотой.

Также возможно проведение реакции поликонденсации для получения термоустойчивых полиэфиров со смесями хлоридов ароматических двухосновных кислот и ароматических диолов в расплаве с выделением HCl как продукта конденсации. Однако термоустойчивые сополиэфиры, полученные при реакции поликонденсации в расплаве, часто имеют случайную микроструктуру из-за переэтерификации при высокой температуре [46, 81-82]. Существует ограниченное количество методов для прямой поликонденсации ароматических дикарбоновых кислот и ароматических диолов, однако одним из подходов является использование трифенилфосфина и гексахлорэтана в пиридине для этерификации, что показано на рисунке 1.5.

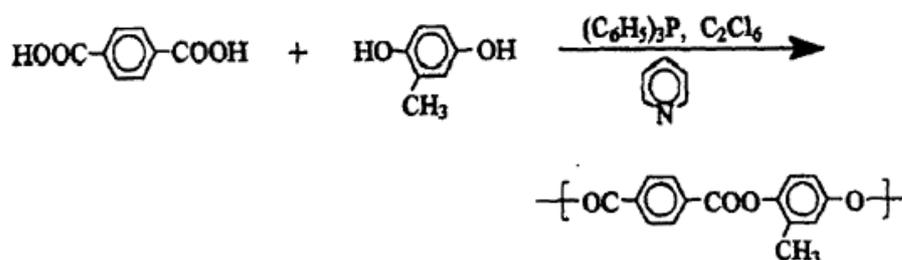


Рисунок 1.5 – Синтез полиэфира прямой поликонденсацией в мягких условиях

Второй метод, обсуждаемый в литературе [84], включает использование тионилхлорида и пиридина в качестве активатора для реакции прямой этерификации. Этот подход является наиболее эффективным для такого типа реакций. Одной из важных особенностей этой реакции поликонденсации является возможность контроля последовательности мономеров в

сополиэфире путем последовательной реакции различных мономеров, таких как ароматические диолы, с активированной ароматической дикарбоновой кислотой.

Однако активационный агент в виде арилсульфонилхлорида и пиридина не применим для данной реакции, так как побочная реакция приводит к образованию фенилсульфоната и, следовательно, образованию полиэфиров с низкой молекулярной массой. Для уменьшения интенсивности этой побочной реакции в реакционную среду добавляют LiCl, что позволяет значительно замедлить её протекание.

Альтернативно, можно получить высокомолекулярный полиэфир, добавляя ароматический диол к смешанному ангидриду, полученному из арилсульфонилхлорида и ароматической двухосновной кислоты в пиридине и N,N-диметилформамиде (ДМФА) каплями. Однако такая модификация не подходит для использования с ароматическими гидроксикислотами или алифатическими двухосновными кислотами и алифатическими диолами. [84].

Третий метод включает прямую реакцию поликонденсации при комнатной температуре для получения высокомолекулярных полиэфиров на основе карбодиимидной химии. Этот метод особенно полезен для получения упорядоченных макромолекулярных цепей, а также для полимеризации функционализированных или хиральных мономеров. Схема поликонденсации представлена на рисунке 1.6.

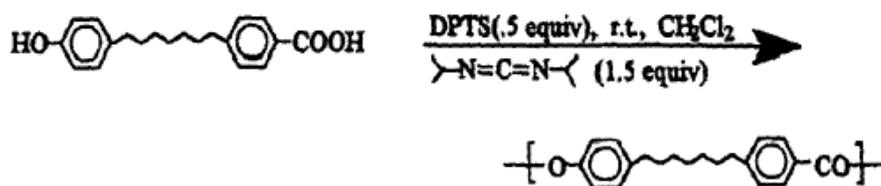


Рисунок 1.6 – Прямая поликонденсация при нормальных условиях

В четвертом методе реакции межфазной поликонденсации используется ароматический диол, который растворяется в присутствии основания, например, NaOH. Далее он вступает в реакцию с ароматическим хлоридом двухосновной кислоты, растворенным в хлорированном растворителе, таком как CHCl₃. Этот метод имеет влияние на молекулярную массу полиэфира и может быть подвержен воздействию различных факторов. Некоторые из наиболее важных факторов включают концентрации мономера в водной и органической фазах, тип катализатора межфазного переноса, растворимость и набухание растущей полимерной цепи, а также распределение мономеров между объемом и границей раздела, относительные объемы водной и органической фаз и скорость перемешивания.

1.3.4.1 Термотропный жидкокристаллический полиэфир на основе 4-гидроксibenзойной кислоты

4-ГБК представляет большой научный интерес для получения жидкокристаллических полимеров, из-за наличия двух функциональных групп (гидроксильной и карбоксильной), что позволяет получить жесткоцепной полиэфир реакцией самоконденсации. Однако, ввиду низкой активности карбоксильной группы, при температуре выше 200°C происходит декарбоксилирование 4-ГБК (Рисунок 1.7), что представляет большую проблему для получения высокомолекулярного продукта.

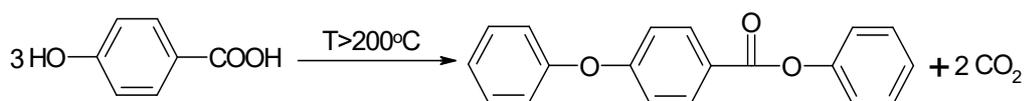
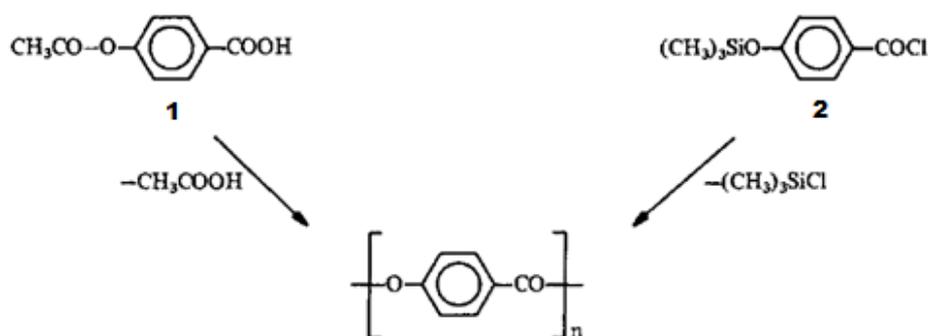


Рисунок 1.7 – Схема реакции декарбоксилирования 4-ГБК [85]

В работе, проведенной профессором Дж. Экономом и его коллегами [85]. в 1970 году, был успешно синтезирован гомополимер поли(п-оксибензоил), используя метод высокотемпературной поликонденсации. Для этого была использована п-ацетоксибензойная кислота, которую реагировали в расплаве при температуре 220-280°C в инертной среде аргона.

Существуют различные способы получения поли(п-оксибензоил)а с использованием разных мономеров [86], включая п-ацетоксибензойную кислоту и триметилсилиловый эфир 4-гидроксibenзойной кислоты. (Рисунок 1.8).



1 - п-ацетоксибензойная кислота, 2 - триметилсилиловый эфир хлорангидрида 4-ГБК [55]

Рисунок 1.8 – Мономеры, используемые для получения поли(п-оксибензоил)а

Оба способа основаны на том, чтобы активировать карбоксильную группу 4-ГБК, предотвращая тем самым декарбоксилирование, что позволяет провести реакции поликонденсации с большей эффективностью.

Цепочка макромолекулы ЖК полиэфира способна изменять свою форму в широких пределах и образовывать стабильную и прочную кристаллическую структуру (самоармирование).

Отличительной особенностью ЖК полиэфиров является высокая теплостойкость. Благодаря высокой упорядоченности структуры, они способны эксплуатироваться постоянно при температурах до 320°C. ЖК полимеры обладают высокой механической жесткостью, модулем упругости, износостойкостью, теплопроводностью, комплексом диэлектрических свойств. Для них характерна высокая химическая стабильность, гигроскопичность, устойчивость к радиации, отличные фрикционные свойства.

ЖК полимеры выпускаются в виде гомополимеров, сополимеров и композитов, что делает возможным перерабатывать их разными приемами переработки (экструзия, литье под давлением, выдувание, вакуум-формование, напыление, изготовление пленок и покрытий методом полива и распыления, 3D печать) [87-89].

К основным преимуществам ЖК-полиэфиров 4-ГБК относятся:

- Эксплуатационная температура до 320°C, кратковременно до 420°C;
- Сохранение высокой ударной прочности в жидком азоте и ниже;
- Устойчивость к резкому перепаду температур без растрескивания;
- Низкая вязкость расплава, что позволяет изготавливать изделия сложной конфигурации;
- Точность размеров обеспечивается малой или нулевой усадкой в направлении потока;
- Низкий коэффициент теплового расширения;
- Высокая формоустойчивость и точное сохранение геометрических размеров;
- Высокая степень жесткости и формоустойчивость даже при использовании в сверхтонкостенных изделиях;
- Высокая химстойкость;
- Водопоглощение $\leq 0,02\%$, низкая проницаемость;
- Низкая износостойкость при повышенных температурах;
- Стойкость к воздействию радиации и гамма-излучения;
- Свойства диэлектрические, полупроводниковые и проводящие в зависимости от вида композитов;
- Полупроводниковые свойства с магнитной проницаемостью;
- Фотоуправляемость электропроводностью ЖК полимеров.

Основными сферами применения поли(п-оксибензоил)а являются [1-4, 87-89]:

- Основа гибких, небьющихся экранов мониторов;
- Материалы для фазированных антенных решеток;

- Производство печатных плат, эксплуатация электронного оборудования при повышенных температурах;
- Штепсельные разъемы, реле, катушки, трансформаторы, каркасы, компоненты электродвигателей, системы воспроизведения изображения, сенсорные устройства и др;
- Связующие для стекло- и углепластиков, работающие при повышенных температурах, агрессивных сред, радиационного и др. излучениях;
- Изделия поляризаторы лазерного луча;
- Прецизионные изделия детали микроэлектроники, электротехники, волно-оптических систем и др;
- ЖКП – для суперконструкционных термопластичных материалов, обеспечивающих теплостойкость, модуль упругости, прочность, тепло- и электропроводность, износостойкость;
- Низкий коэффициент трения и долговечность эксплуатации высокоточных устройств при повышенных температурах (подшипники скольжения).

1.3.5 Соотношения структура-свойства полностью ароматических термотропов

Полиэфир, такие как Поли(4-оксибензоат), поли(6-окси-2-нафтоат), поли(1,4-фенилентерефталат), поли(1,4-фенилен-2,6-нафталендикарбоксилат), поли(4,4'-бифенилентерефталат) и поли(4'-оксибифенил-4-карбоксилат), имеют структуры, которые в принципе идеально подходят для создания термостойких термотропных гомополиэфиров. Эти гомополимеры обладают высокой степенью кристалличности и стабильностью кристаллической решетки благодаря регулярному расположению дипольных моментов и сил Ван-дер-Ваальса в их структурах. Следовательно, они имеют высокие переходы кристалл-нематик $T_{пл}$ и поэтому разлагаются раньше этих переходов [55,85]. Также они нерастворимы в большинстве растворителей. Поскольку $T_{пл}$ — переход первого рода; его можно представить следующим выражением:

$$T_{пл} = \Delta H_{пл} / \Delta S_{пл}, \quad (1.1)$$

где $\Delta H_{пл}$ - изменение энтальпии плавления и $\Delta S_{пл}$ - изменение энтропии плавления. Обычно в гомополиэфирах наблюдаются высокие значения $\Delta H_{пл}$ и низкие значения $\Delta S_{пл}$. Поэтому для достижения удобного уровня плавления и предотвращения термической деструкции при переработке из нематических расплавов требуются различные структурные модификации. [90, 91]. На рисунке 1.9 представлены основные структурные звенья ЖК полиэфиров.

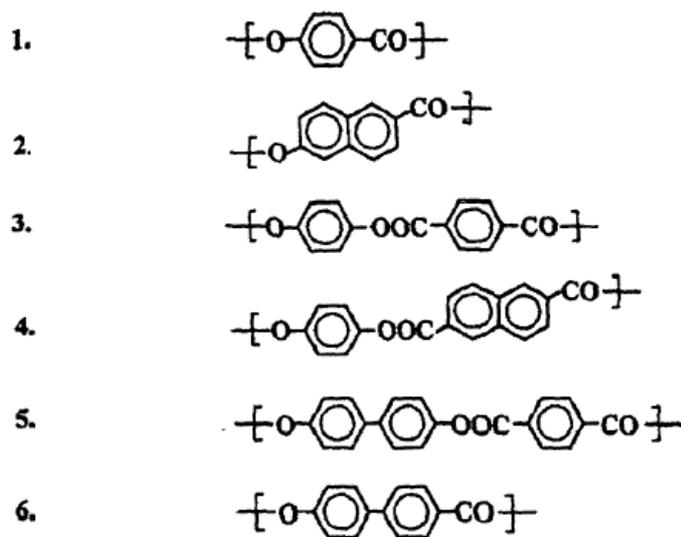


Рисунок 1.9 - Структурные звенья ЖК полиэфиров

Для регулирования значений $T_{пл}$ в этом классе полимеров применяют различные структурные модификации [92]:

1) Введение мезогенных (обладающих жидкокристаллическими свойствами) мономеров разного размера путем их сополимеризации. Это позволяет снизить симметрию первичной структуры полиэфира. В качестве обычных мономеров могут использоваться гидрохинон, 4,4'-бифенол, терефталевая кислота, 4-гидроксibenзойная кислота, 6-гидрокси-2-нафтоевая кислота, изомеры нафталендиола, изомеры нафталин-дикарбоновой кислоты и 2,6-дигидроксиантрахинон.

2) Введение заместителей различного размера либо в ароматическую дикарбоновую кислоту, либо в ароматический диол, вероятнее всего в оба фрагмента, чтобы нарушить латеральную упаковку структуры.

3) Введение некомпланарных 2,2'-замещенных-4,4'-бифенолов и 2,2'-замещенных 4,4'-бифенилендикарбоновых кислот и других структурно близких мономеров для уменьшения межцепных взаимодействий.

4) Введение изогнутых или изогнутых (нелинейных) мономеров для снижения длины персистентности полиэфира в ЖК-фазе и нарушения латеральных взаимодействий в твердом состоянии.

5) Включение регулярно расположенных гибких прокладок между жесткими стержнеобразными блоками, что приводит к образованию класса полугибких полиэфиров, которые имеют низкие значения $T_{пл}$ и T_c в отличие от полностью ароматических термотропных полиэфиров [93]. Обычно используемые спейсеры представляют собой метиленовые, оксиэтиленовые, силоксановые, транс-1,4-циклогексильные и транс-1,4-циклогексилдиметиленовые звенья.

Температура плавления этого ЖКП составляет около 280°C, что намного ниже, чем температура плавления гомополимеров АБК или АНК [45,63]. Морфология гомополимеров АБК и АНК, а также сополимера 73/27 АБК/АНК, полученного тонкопленочной полимеризацией, показывает, что кристаллизация происходит в системах гомополимеризации, а жидкокристаллическое состояние остается стабильным в системе сополимеризации [97-100], что ясно указывает на то, что статистическая сополимеризация является эффективным способом замедления кристаллизации. Просвечивающая электронная микроскопия показала, что микроструктуры гомополимеров АБК и АНК имеют более выраженную пластинчатую текстуру [99-100].

1.3.6.2 Введение изгибов в основную цепь

Введение изгибов в основную цепь полимера эффективно снижает регулярность молекул и, таким образом, снижает температуру плавления. Однако введение изломов оказывает неблагоприятное влияние на кристалличность, поскольку изломы нарушают прямолинейность молекул. Кроме того, создание перегибов в молекулярных цепях неблагоприятно для термической стабильности ЖКП [63-69].

Точная роль перегибов привлекла значительное внимание, поскольку образование жидкой кристалличности не связано напрямую с содержанием перегибов, и было обнаружено множество интересных явлений. Например, м-ацетоксибензойная кислота (м-АБК) (структура представлена на рисунке 1.11) имеет перегиб, создаваемый мета-связью. Однако результаты тонкопленочной полимеризации м-АБК/АНК показывают, что ЖК все еще может наблюдаться, даже когда содержание м-АБК достигает 66 мол.% при 183°C [100].

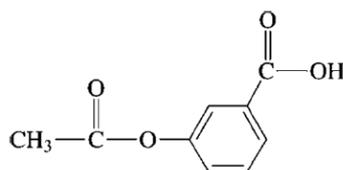


Рисунок 1.11– Структура мета-ацетоксибензойной кислоты

Изофталевая кислота (ИФК) представляет собой мономер, широко используемый для модификации ЖКП, поскольку ее стоимость низка, а мета-связь может вызвать перегиб в молекулярной цепи. Полученный полимер имеет более низкую $T_{пл}$.

Однако метасвязь также оказывает вредное влияние на стабильность фазы ЖК, поскольку она нарушает характер ЖК, если ее процентное содержание слишком велико. При тонкопленочной полимеризации системы АБК/ацетоксиацетанилид (ААА)/ИФК критическое содержание мета-связанной ИФК составляет 26 мол.% при 280°C, что означает, что

жидкокристаллическая фаза может образовываться только тогда, когда содержание ИФК ниже, чем 26%, и кристаллизация происходит, когда содержание ИФК превышает эту критическую точку [101]. Структуры ацетоксиацетанилида и изофталевой кислоты представлены на рисунке 1.12.

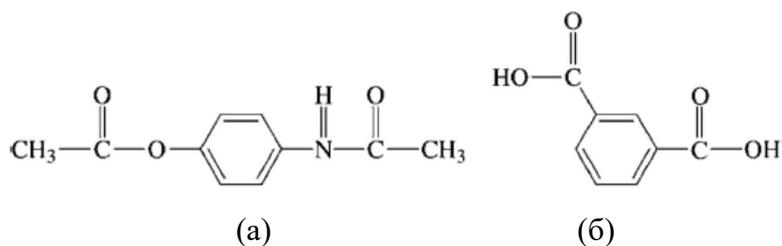


Рисунок 1.12 – Структуры ацетоксиацетанилида (а) и изофталевой кислоты (б)

Фталевая кислота (ФК) (рисунок 1.13) имеет орто-связь, которая также может приводить к излому в молекулярной цепи. Однако его редко используют для модификации ЖКП, поскольку жидкокристаллические фазы нестабильны для систем, содержащих звенья ФК [102]. Недавно было обнаружено, что на ранней стадии тонкопленочной полимеризации системы как АНК/ААА/ФК, так и АНК/ААА/ИФК образуют жидкокристаллическую фазу, когда содержание ФК или ИФК составляет 20%. Однако в ходе дальнейшей реакции система АНК/ААА/ФК кристаллизуется, тогда как система АНК/ААА/ИФК остается в состоянии ЖК [102].

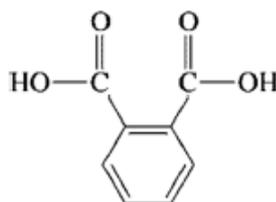


Рисунок 1.13 – Структура фталевой кислоты

Поскольку изломы сокращают персистентную длину полимерной цепи, характеристики ЖК могут быть дестабилизированы, если содержание изломов велико. Для системы АНК/ААА/ФК диапазон температур реакции широк из-за низкой температуры плавления (205°C) ФК, а критический диапазон содержания АНК очень узок для всех исследованных нами температур. Для системы АНК/ААА/ИФК окно температур реакции ограничено высокой температурой плавления (342°C) ИФК. При проведении полимеризации при низких температурах, например, 250°C, реакции протекают не завершённо и после реакции остаются кристаллы ИФК. Поэтому используемые температуры реакции должны быть относительно высокими, от 280 до 360°C.

ФК имеет гораздо более высокую склонность к образованию жидкой кристалличности, чем ИФК. Одна из причин может быть связана с цис-конформацией мостиковых групп, особенно амидной группы, которая может компенсировать угловую конформацию 60° , индуцированную орто-связью. В результате реакционная система, содержащая ФК, может иметь больше возможностей для формирования относительно прямой конформации, чем система, содержащая ИФК.

Другая возможность заключается в том, что образующийся полимер в системе АНК/ААА/ФК может образовывать конформацию спиральной цепи из-за вращения мостиковых групп, вызывая тем самым жидкокристалличность [102]. Конечная морфология ЖКП зависит от содержания изломов, поскольку на упругие константы ЖК во время реакции сильно влияет структура изломов.

При полимеризации дефекты в ЖК-фазе несут в себе очень большую энергию искажения в случае жестких или полужестких полимеров. Дисклинации с противоположными знаками имеют тенденцию притягиваться друг к другу с выделением энергии и приводят к аннигиляции и уменьшению числа дефектов [103-105]. Поскольку значения упругих констант уменьшаются с увеличением содержания изломов, плотность дефектов увеличивается с увеличением содержания изломов, поскольку ЖКП с изломами не могут быстро и полностью аннигилировать в реакционной системе [101,102].

1.3.6.3 Модификация гибкими сегментами

Модификация гибкими сегментами является еще одним важным способом улучшения технологичности расплава. Вставляя гибкие сегменты для разделения мезогенных звеньев вдоль полимерной цепи, химическая периодичность молекулы сохраняется. Эти полимерные системы называются полужесткими полимерами. Влияние гибких связей на температуру плавления можно рассматривать несколькими способами. Помимо облегчения движения полимерной цепи, случайное распределение мономерных звеньев также еще больше снижает температуру плавления, если гибкие сегменты вводятся в результате сополимеризации. Недостатки введения гибкого спейсера в полимерную цепь заключаются в том, что он нарушает кристалличность жидкости и влияет на термическую стабильность полученного полимера.

Наиболее типичные гибкие сегменты состоят из гибкого полиметилена $(\text{CH}_2)_n$ различной длины n . T_m уменьшается зигзагообразно в гомологичных рядах, в которых длина спейсера регулярно увеличивается. T_m имеет тенденцию быть выше, когда в спейсере имеется четное число n метиленовых групп, но это колебание затухает при возрастании ряда. Этот эффект лучше всего можно понять, если предположить, что конформация метиленового спейсера полностью транс-конформация, имеющая наименьшую энергию. Полиметиленовый спейсер с четным номером

обладает набором трансформеров низкой энергии, которые заставляют жесткие единицы принимать коллинеарное расположение. Напротив, спейсер с нечетным номером помещает две мезогенные группы в угловую ориентацию, что препятствует упорядочению нематической фазы [65].

1.3.6.4 Введение латеральных групп

Боковые группы вводят для снижения температуры плавления ЖКП. Прививка объемных боковых групп к основной цепи полимера влияет на температуру плавления несколькими способами. Он эффективно увеличивает расстояние между цепями и уменьшает силы между цепями, в результате чего снижается эффективность упаковки цепи. Более того, этот эффект значительно усиливается при сополимеризации, поскольку хаотичность полимерной цепи еще больше снижает кристалличность и температуру плавления [65,68].

К сожалению, латеральная группа оказывает крайне неблагоприятное влияние на образование жидкокристаллической структуры, особенно для объемных латеральных групп, что немедленно вызовет потерю жидкокристалличности, если они будут беспорядочно распределены в молекулярной цепи.

Две реакционные системы АНК/ААА/3-фторфталевая кислота (3F-ФК, рисунок 1.14) и АБК/ААА/ФК сравнивались для выявления влияния латеральной группы на кристалличность жидкости. Поскольку изломчатая структура блока ФК и различные размеры атомов водорода и фтора влияют на образование кристалличности, критическое содержание АБК для образования ЖК-фазы для систем АБК/ААА/3F-ФК и АБК/ААА/ФК при 280°C составляют 9 и 5% соответственно, что указывает на то, что атомы фтора изменяют расстояние и конформацию цепи и снижают стабильность ЖК-фазы [106].

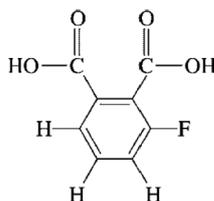


Рисунок 1.14 – Структура 3-фторфталевой кислоты

Полимеры с жесткой цепью, содержащие различные концентрации боковых стержней, прикрепленных латерально, были продемонстрированы в объемных реакциях с использованием Vectra в качестве основного материала, как показано на рисунке 1.15 [107]. Эти полимеры проявляют жидкокристалличность даже до максимальной концентрации боковых стержней 20 мол.%. Однако кристалличность полимеров снижается с увеличением концентрации боковых стержней. Преимуществом этих полимеров являются их более низкие диэлектрические

постоянные по сравнению с их исходными полимерами, то есть аналогичными полимерами, но без прикрепленных сбоку боковых стержней. Диэлектрическая проницаемость 2,6 может быть достигнута за счет включения 10 мол% боковых стержней, прикрепленных сбоку, что на 0,5 ниже, чем у исходного полимера. Снижение диэлектрической проницаемости можно объяснить низкой кристалличностью и менее плотной структурой упаковки полимеров, вызванной введением боковых стержней, прикрепленных сбоку. Эта серия полимеров также обладает хорошей термостабильностью.

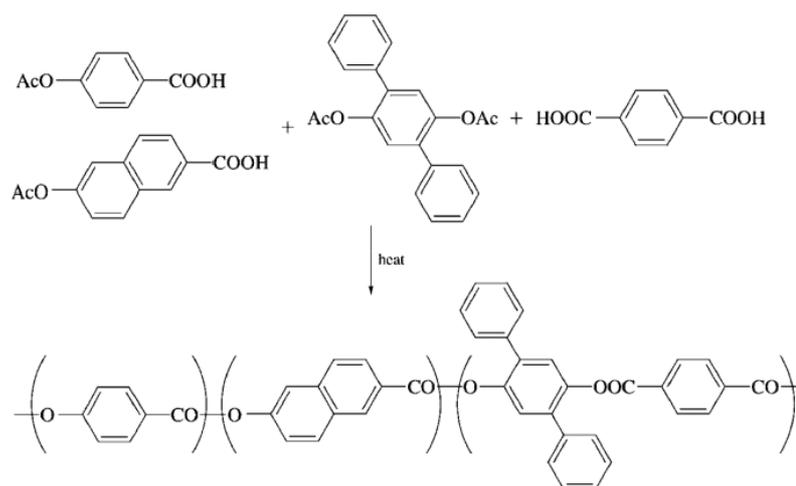


Рисунок 1.15 - Включение боковых стержней, прикрепленных сбоку

Хотя выбор основных фрагментов был расширен, базовое понимание мономеров, которые позволяют синтезировать термотропные ЖКП основной цепи со стабильными температурами перехода, новые подходы к ЖКП основной цепи не были продемонстрированы.

1.3.7 Синтез сополиэфиров как способ улучшения технологичности жесткоцепных полиэфиров

Чтобы получить термопластичные материалы, они должны обладать сочетанием жесткости ароматических фрагментов основной цепи и подвижности жестких блоков относительно друг друга.

Термостойкие ЖК полиэфиры, содержащие п-оксибензоиловые звенья, являются наиболее распространенным типом. Ароматические полиэфиры, полученные из терефталевой кислоты, гидрохинона и п-гидроксибензойной кислоты, обладают высокой температурой плавления и не растворяются в органических растворителях. Однако, использование сополимеров, в которых часть гидрохинона заменена на 4,4'-дигидроксибифенил, позволяет немного снизить температуру плавления материала за счет изменения расстояния между сложноэфирными группами. [108].

В работе [109] было выполнено исследование синтеза нового семейства олигомеров на основе 4-гидроксibenзойной кислоты, обладающих термореактивными свойствами. В состав полимерной цепи входили пара- и метазамещенные ароматические мономеры, такие как терефталевая кислота, изофталевая кислота, гидрохинон, резорцин, 4,4'-бисфенол и 3-гидроксibenзойная кислота. Синтез этих олигомеров проводился путем поликонденсации в расплаве и приводил к образованию реакционноспособных функциональных групп. Отверждение олигомеров осуществлялось путем удлинения цепи и сшивания при температуре в диапазоне от 310 до 400°C. В результате получались нематические термореактивные полимеры с крайне высокими температурами стеклования, достигающими около 400 °C. Эти полимеры обладали превосходными прочностными характеристиками.

В исследовании [110] был проведен синтез и изучение термореактивных олигомеров на основе полиарилатов. Основная цепь олигомеров была сформирована с использованием производных 4-гидроксibenзойной кислоты и 6-гидрокси-2-нафтойной кислоты. Варьировались молекулярные массы олигомеров, составляя 1000, 5000, 9000 и 13000 г/моль. Отверждение олигомеров происходило при температуре 370 °C, после чего получались пленки с высокими механическими и термическими свойствами. Для обеспечения необходимой температуры переработки в структуру макромолекулы были введены фрагменты, которые вносили гибкость и создавали изгибы линейной формы. Часто такие фрагменты сопровождалась гибкими спейсерами, такими как $-CR_2-$, $-O-$, $-S-$ и $-SO_2-$ группы.

В работе [45] проводилось исследование влияния химической природы спейсера на свойства поли(хлор-п-фенилентерефталата). В составе сополимера использовались 4,4'-функционализированные бисфенолы, содержащие $-CR_2-$, $-CH_2-$, $-O-$, $-S-$ и $-SO_2-$ группы в качестве гибких развязок. Полимерные композиции, содержащие 10-30 % мол. гибкоцепного сомономера имели температуру плавления порядка 340°C и формировали анизотропный расплав. Однако, при достижении критического содержания бисфенолов (> 40 % мол.) повышенная гибкость цепей становилась несовместимой с самоорганизацией макромолекул в мезофазу и полимер приобретал изотропную структуру.

Сегментированные сополимеры на основе производных бисфенолов, содержащих сульфоновую группу, 4-гидроксibenзойной кислоты и 2-гидрокси-6-нафтойной кислоты были способны к микрофазовому разделению блоков различной химической природы, и формировали мезофазу при 240-260°C [111].

Термические и механические свойства некоторых жидкокристаллических полиэфиров представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 - Термические и механические свойства жидкокристаллических полиэфиров

Образец	Температура начала деструкции, °С	Прочность при разрыве, МПа
Сополимеры на основе 4-НВА, гидрохинона и изофталевой кислоты [109]	427-438	-
Сополимеры на основе 4-НВА, резорцина и терефталевой кислоты [109]	450	-
Сополимеры на основе 4-НВА, 4, 4'-дигидроксибифенила и терефталевой кислоты [109]	485-487	-
Сополимеры на основе 3-гидроксибензойной кислоты, гидрохинона и терефталевой кислоты [109]	439-442	-
Сополимеры на основе 4-НВА и N-(3'-гидроксифенил)-тримеллитимида [112]	450-460	43-169
Сополимеры на основе 4-НВА и 2-гидрокси-6-нафтойной кислоты [110]	425-478	-
Сополимеры на основе <i>n</i> -ацетоксибензойной кислоты, 2,5-фурандикарбоновой кислоты, субериновой кислоты, 4,4'-диацетоксибифенила, 1,4-диацетоксибензила, 4-ацетокси – 2-метоксибензойной кислоты [113]	370-412	17-51
Сополимер на основе 4-НВА и гликолевой кислоты [58]	297-378	-
Сополимер на основе 3-(4-гидроксифенил)пропионовой кислоты, 4-НВА, <i>p</i> -гидроксибензилиденуксусной кислоты и ванилиновой кислоты [113,114]	250	18-22

Кинетика сополимеризации 4-ацетоксибензойной кислоты и 6-ацетокси-2-нафтойной кислоты была исследована с использованием титриметрического метода [115]. Кинетические исследования выявили наличие перехода реакции поликонденсации из гомогенного раствора в гетерофазную среду, время которого зависело от температуры и соотношения мономеров. Для этого же сополимера было показано, что процесс испарения уксусной кислоты сопровождается снижением энергии Гиббса, что способствует протеканию реакции.

Влияние длины спейсера в боковом заместителе поли[(фениленсульфонил)-*p*-фениленалкиленбис(4-оксибензоат)]а на фазовые переходы было исследовано методами ДСК, рентгеноструктурными методами и поляризационной оптической микроскопией. Было установлено, что зависимость энтальпии и энтропии образования изотропной фазы от числа метиленовых звеньев в боковом заместителе носит нелинейный характер [116].

В работе [113] были подробно исследованы характеристики новых сополиэфиров с относительно низкой температурой плавления. Эти полимеры были синтезированы из различных компонентов, таких как субериновая кислота, 1,4-диацетоксибензол, 4-гидрокси-3-метоксибензойная кислота, 4,4'-диацетоксибифенил, *p*-ацетоксибензойная кислота и 2,5-фурандикарбоновая кислота. Введение алифатических фрагментов и заместителей с алкильными группами в основную цепь полимеров привело к снижению их температуры плавления. Свойства сополиэфиров, такие как химическая структура, молекулярная масса, фазовые переходы,

термические и механические характеристики, были исследованы с использованием различных методов анализа, включая поляризационную микроскопию, широкоугольное рентгеновское рассеяние, термические методы, твердотельную ЯМР и физико-механические испытания. Введение в структуру макромолекулы фрагментов 2,5-фурандикарбоновой кислоты способствовало формированию жестких блоков, тогда как включение фрагментов ванилиновой кислоты снижало данную способность. При одновременном использовании обоих мономеров, образования блочной структуры не наблюдалось. В последнем случае сополиэфиры имели относительно низкую температуру перехода кристалл-нематическая фаза и формировали мезофазу при температурах более 300°C. Результаты механических испытаний показали наличие корреляции между степенью кристалличности и прочностными свойствами полимеров.

В работах [117-118] было изучено семейство полимеров, включающих полиэфиры и полиэфирамиды с различными компонентами, включая 4-НВА, 6-гидрокси-2-нафтоиную кислоту, субериновую кислоту, себациновую кислоту, гидрохинон и 4-ацетамидофенол. Эти полимеры обладали температурой стеклования в диапазоне от 50 до 80 °С и температурой плавления от 120 до 150°C. Они также проявляли достаточную термическую стабильность (потеря массы не превышала 5% при нагреве до 400 °С) и образовывали нематическую фазу при температуре около 250 °С. Полимер обладал волокнообразующими свойствами и был способен образовывать пленки. При комнатной температуре модуль Юнга для пленок составил примерно 4 ГПа при относительном удлинении 15%.

В работе Джина [114] термотропные биоразлагаемые полиэфиры были получены из 4-НВА и гликолевой кислоты. Были изучены их структуры, способность к формированию мезофазы, морфология мезофазы, термическая стабильность и фазовые переходы. Нематическая фаза наблюдалась только для сополиэфиров, содержащих 60-70% 4-НВА. Термостойкость и стойкость к механическим воздействиям были достаточно низкими.

Высокомолекулярные полиэфиры, содержащие ароматические мезогенные группы, лактидные и этиленоксидные фрагменты, были получены сополиконденсацией ароматических диолов и хлорангидридов ароматических карбоновых кислот с олиголактидами и полиэтиленгликолями [119]. Результаты ЯМР и ДСК констатировали статистическую структуру полученных сополиэфиров. Все синтезированные соединения проявили нематическую морфологию мезофазы в широком интервале температур. Несмотря на высокое содержание лактидных фрагментов, полимеры обладали достаточно высокими прочностными свойствами. Было показано, что введение этиленоксидных фрагментов в мезогенные группы приводит к гидрофильности материала и значительно улучшает способность к биодegradации.

Были синтезированы биоразлагаемые термотропные сополиэфиры на основе п-кумаровой кислоты и литохоловой кислоты в работе [120]. Температуры плавления сополиэфиров

составляли 120-150°C. Примечательно, что полимер, содержащий 7% литохоловой кислоты, имел наивысшую температуру плавления, а также проявлял повышенную гидрофобность и адгезионную способность по отношению к клеткам микроорганизмов.

С целью улучшения термических и механических свойств полибутиленсукцината, была разработана серия термотропных полиэфиров на основе диметил-4,4'-(терефталойлдокси)добензоата, диметилсукцината и 1,4-бутандиола [121]. Включение в структуру полимера жестких мезогенных групп закономерно приводило к росту термических и физико-механических показателей. Но одновременно наблюдалось снижение температуры плавления, температуры кристаллизации, степени кристалличности и скорости гидролитического разложения. Единственным образцом с ЖК морфологией был поли(бутилентерефтоилдокси)добензоат).

В статьях [122-125] также приведены различные методы получения сложных ароматических полиэфиров на основе производных п-гидроксibenзойной кислоты. Так, например, при добавлении жидкокристаллического сополиэфира на основе диацетата диоксифенила, ацетоксибензойной, изо- и терефталевой кислот к смеси алифатико-ароматического полиамида увеличивается вязкость расплава, а также повышается эластичность.

Были получены [126] две серии новых полностью ароматических полиэфиров путем соединения 6-гидрокси-5-фенил-2-нафтиловой кислоты (ГФНК) или 4'-гидрокси-3'-фенилбифенил-4-карбоновой кислоты (ГФКК) с 4-гидроксibenзойной кислотой (4-ГБК) в разных мольных соотношениях. Также были синтезированы гомополиэфиры на основе 6-гидрокси-5-фенил-2-нафтиловой кислоты и 4'-гидрокси-3'-фенилбифенил-4-карбоновой кислоты. Эти полиэфиры были охарактеризованы методами дифференциальной сканирующей калориметрии, широкоугольной рентгеновской дифрактометрии, термогравиметрии и поляризационной микроскопии для изучения их термических переходов, кристалличности, термостабильности и мезофаз. В целом сополиэфиры ГФНК показали более высокую степень кристалличности и более высокие температуры плавления, чем сополиэфиры ГФКК. Это различие объясняется наличием плоского нафталинового фрагмента в структуре ГФНК. Напротив, предполагается, что два фениловых кольца звена ГФКК вдоль основной цепи не являются копланарными. Все сложные полиэфиры образовывали жидкокристаллические мезофазы выше температуры плавления.

В исследовании [127] звездообразные полиэфиры были получены поликонденсацией тетраацетоксиспиробис(индана) и смеси силилированной β-(4-ацетоксифенил)пропионовой кислоты и силилированной 4-ацетоксibenзойной кислоты в соотношении 1:1. Систематически варьировались длины звездных рукавов и изучалось влияние центра звезды на стабильность нематической фазы. Установлено, что для стабилизации гомогенной ЖК-фазы в среднем

требуется более 10 мономерных звеньев на одно звездообразное плечо. Кроме того, был получен второй класс звездообразных полиэфиров, состоящий из β -(4-гидроксифенил)пропионовой кислоты, 4-гидроксibenзойной кислоты и 6-гидрокси-2-нафтойной кислоты. Было доказано, что этот тройной сополиэфир снижает кристалличность, но стабилизирует ЖК-характеристику. Получен гомогенный нематический расплав с 6 мономерными звеньями на звездообразное плечо. Эта интерпретация основана на оптической микроскопии, которая дает статическую картину двухфазной ситуации. Поэтому было включено предварительное исследование реологии расплава, которое доказало, что типичный ЖК-характер расплава обнаруживается на еще более коротких звездчатых рукавах из-за ориентации сдвига.

Сополиконденсацией силилированной 3,5-бис(ацетокси)бензойной кислоты со смесями мезогенных дифункциональных мономеров получены два класса жидкокристаллических сверхразветвленных сополиэфиров [128]. Первый класс ЖК-сополиэфиров был получен из смесей 1:1 (молярное соотношение) силилированной β -(4-ацетоксифенил)пропионовой кислоты и силилированной 4-ацетоксибензойной кислоты (поли(4АФПК/4АБА)). Вторым классом ЖК-сополиэфиров был получен дополнительной сополиконденсацией силилированной 6-ацетокси-2-нафтойной кислоты (6А2НК). Сверхразветвленные сополиэфиры этой тройной системы поли(4АФПК/4АБА/6А2НК) оказались менее кристаллическими в отличие от бинарной системы. В обоих классах ЖК-сополиэфиров степень разветвления варьировали соотношением подачи 3,5-дигидроксibenзойной кислоты. Для образования нематической фазы необходима минимальная длина сегмента в 6 дифункциональных мономерных единиц между точками ветвления. Однако для получения однородной ЖК-фазы необходима большая длина сегмента. Сополиэфиры поли(4АФПК/4АБА) также характеризовались реологией расплава.

Исследована конденсация 4-гидроксibenзойной кислоты с помощью ангидридов различных карбоновых кислот, хлорангидридов и дифенилкарбоната [129]. Все конденсации проводились «в одном сосуде». Средние степени полимеризации определяли посредством ^1H -спектроскопического анализа концевых групп ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Наиболее простым и наименее затратным методом оказалась объемная конденсация 4-оксibenзойной кислоты с помощью уксусного ангидрида при температуре 320—350°C. Доходность от 97 до 99% и таким способом было получено до 300. Массовая конденсация очищенной ацетоксибензойной кислоты или конденсация 4-гидроксibenзойной кислоты с уксусным ангидридом в инертном растворителе дала аналогичные выходы и также, объемные конденсации 3,5-диметил-4-гидроксibenзойной кислоты, 3-метокси-4-гидроксibenзойной кислоты, 3-хлор-4-гидроксibenзойной кислоты, 3,5-дихлор-4-гидроксibenзойной кислоты и 3,5-дибром-4-гидроксibenзойная кислота с помощью уксусного ангидрида давала выходы более 90%. Однако сильно различаются в зависимости от природы заместителей. «Однореакторные процедуры» с

использованием различных производных фосфора в качестве конденсирующих реагентов не дали чистых полиэфиров. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) замещенных поли(4-гидроксibenзоатов) не показывают какой-либо эндотермы, хотя измерения рентгеновской дифракции указывают на высокую степень кристалличности. Термогравиметрический анализ показывает, что термическая стабильность во многом зависит от метода синтеза.

Полиариловые эфиры средней молекулярной массы получены в работе [130] реакцией прямой поликонденсации гидроксibenзойных кислот и их производных с гексахлорциклотрифосфатриазеном (также известным как тример фосфонитрилхлорида, ПНЦ) в качестве конденсирующего агента в пиридине. Сополимеризацию п-гидроксibenзойной кислоты с несколькими производными гидроксibenзойной кислоты проводили с целью улучшения технологичности полимера п-гидроксibenзойной кислоты, который дает легкоплавкие и растворимые сополимеры с высокими характеристическими вязкостями. Были исследованы растворимость полимера и термическое поведение.

Поведение при плавлении и кристаллизации Vectra B950, статистического жидкокристаллического сополи(эфирного помощника), исследовали авторы [131] методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Неизотенальные эксперименты показали существование некоторого интересного и своеобразного переходного поведения, которое может зависеть от условий кристаллизации (скорости охлаждения). В изотермических экспериментах изучалось как термическое, так и кристаллизационное поведение в зависимости от температуры и времени отжига. Наблюдалось различное термическое поведение, что указывает на возможность существования нескольких состояний мезофазной агрегации. Кроме того, термическое разложение Vectra B950 было также изучено методом ТКА+ИК(FTIR) как в азотной, так и в воздушной среде. При нагревании в атмосфере азота обнаружен одностадийный процесс разложения, разложение происходит за счет разрыва эфирной связи. При нагревании на воздухе был обнаружен двухстадийный процесс разложения, причем разложения происходят в основном за счет разрыва эфира на первой стадии разложения и окислительной реакции на второй стадии разложения. Отжиг незначительно изменяет состав разложения, происходящего на ранней стадии термической деструкции.

В работе [132] исследовано поведение термического разложения трех коммерчески доступных жидкокристаллических полимеров: Vectra A950, Vectra B950 и Xydar SRT-900. Кажущаяся энергия активации (E_a), связанная с процессами термического разложения, определялась методами Одзавы и Киссинджера с использованием данных экспериментов по динамическому термогравиметрическому анализу. Величины E_a для этих ЖКП следуют порядку: Xydar. Вектра А. Vectra В работает как в воздухе, так и в среде N_2 . Такого же порядка находится

и стабильность образцов в начале процессов деградации. Такой порядок может быть результатом излома нафтоильных звеньев в Vectra A и относительно слабой энергии диссоциации связи C-N в Vectra B. Однако при 560°C значения потери массы этих трех ЖКП в N₂ становятся близкими (около 37%). После 600°C порядок стабильности неожиданно меняется на Vectra B950. Вектра A950. Xydar SRT -900. Это говорит о том, что чем более стабилен образец вначале, тем менее стабилен соответствующий остаток. Инфракрасные спектры преобразования Фурье показывают, что случайный разрыв цепи и отрыв водорода являются механизмами деградации в атмосфере N₂, а полосы растяжения CAO для всех трех ЖКП уменьшаются после 560°C, что указывает на завершение процесса разрыва сложноэфирной связи. Дальнейшее повышение температуры приводит главным образом к карбонизации.

Описаны синтез и характеристика новых жидкокристаллических полиэфиров, содержащих симметрично дизамещенный мономер гидрохинона. Мономеры 2,5-бис(4-гексилоксибензоилокси)гидрохинона (ГХ6) и 1,6-бис(4-гидроксибензоилокси)гексана (Г6) были синтезированы многостадийным путем из 2,5-дигидроксихинона и одностадийным путем из 4-гидроксибензойная кислота соответственно [133]. Сополиэфир ПГХ6-со-ПГ6 был синтезирован путем высокотемпературной полимеризации в растворе диолов ГХ6 и Г6 с терефталойлхлоридом. Гомополиэфиры ПГХ6 и ПГ6 также были синтезированы из соответствующих мономеров с терефталойлхлоридом тем же методом. Молекулярные массы полиэфиров, содержащих дизамещенные

Гидрохиноновые звенья были не очень высокими из-за стерических затруднений объемистых замещающих групп на мономере гидрохинона ГХ6. Гомополиэфир ПГХ6 растворялся в обычных органических растворителях, тогда как растворимость сополиэфира снижалась из-за уменьшения содержания концевых гексилосигрупп. Жидкокристаллические свойства определяли методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и поляризационной оптической микроскопии (ПОМ). На полученном сополимере исследовали влияние жестких боковых фрагментов на термические свойства и жидкокристалличность и сравнивали его с аналогичными гомополиэфирами. Изображения оптической микроскопии показали шпирен текстуру, характерную для нематической фазы как для полиэфиров, так и для сополиэфиров. Эксперименты по ДСК также соответствовали образованию мезофазы. Точки плавления и температуры стеклования ПГХ6 и ПГХ6-со-ПГ6 были значительно выше, чем у гомополиэфира ПГ6. Все полученные соединения были охарактеризованы общепринятыми спектроскопическими методами.

Реакцией различных диалкокситерефталатных звеньев с гидрохиноном (ГХ) и 2,6-нафталиндиолом (НАФД) синтезированы две серии термотропных жидкокристаллических полимеров (ТЖКП) [134]. Диалкокситерефталатные фрагменты, использованные в этом

исследовании, включают 2,5-диэтокситерефталат, 2,5-дибутокситерефталат и 2,5-дигексилокситерефталат. Все синтезированные в данной работе ТЖКП образовывали нематические фазы. Молекулярные движения в зависимости от длины диалкокси-групп в ТЖКП оценивали с помощью спектроскопии ядерного магнитного резонанса с кросс-поляризацией и вращением под магическим углом $13C$. Установлено, что на термические свойства и молекулярную динамику ТЖКП влияют длина боковой диалкоксигруппы и ароматического диольного звена в основной цепи. Далее сравниваются термическое поведение, жидкокристаллические мезофазы и степень кристалличности двух серий ТЖКП, т.е. ГХ- и НАФД- ТЖКП.

Новый синтетический путь был использован для получения полимеров, содержащих либо случайные, либо чередующиеся последовательности мезогенной диады $-O-CO-C_6H_4-O-CO-C_6H_4-CO-O-$ [135]. Полимер со случайной ориентацией оксibenзоатных звеньев в диаде является термотропным, но жидкокристаллическая фаза существует в гораздо более узком температурном диапазоне по сравнению с таковым для полимера с родственными триадными мезогенными звеньями. Удивительно, но идентичный по составу полимер с точно чередующимся расположением мезогенных единиц в последовательных диадах не образовывал мезофазу. Следовательно, случайность ориентации мезогенных групп в основной цепи может иметь очень важное значение для определения формирования и свойств мезофазы.

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и поляризационной оптической микроскопии изучена взаимосвязь структура-свойство в сегментированных жидкокристаллических полиэфирах на основе дифенолов и хлорангидрида алифатических двухосновных кислот [136]. Два мезогенных мономера синтезированы прямой этерификацией гидрохинона *p*-гидроксibenзойной кислотой удобным методом. Хорошо изученные мезогенные мономеры включены в сегментированные жидкокристаллические полиэфиры с короткой линейной цепью и $COOH$ -концевыми группами. Строение мономеров и полимеров изучали методами ИК-Фурье, ЯМР 1H , ^{13}C . Температура перехода между фазами и, как следствие, диапазон мезоморфизма сильно зависят от молекулярной массы полиэфира и длины мезогенных мономеров.

Выводы по литературному обзору

В настоящее время для развития современных технологий, существует необходимость в перспективных конструкционных полимерных материалах, комбинирующих легкость, прочность и термическую стабильность. Существуют разнообразные направления исследований (термостойкие, радиационностойкие, рентгенпоглощающие, химстойкие ЖК полимеры), и создаются новые. Особое место в исследованиях занимают термостойкие жидкокристаллические

полиэфир на основе 4-гидроксibenзойной кислоты, поскольку их мезоморфные свойства являются ключевыми для обеспечения оптимальных условий переработки. Коммерческий интерес к таким жидкокристаллическим полимерам подтверждается опытом таких компаний и производителей, как Solvay, Toray, Amco polymers, Celanese, Carborundum, Du Pont, BASF, Sumitomo Chemical и др.

Снижение температуры переработки достигается введением в основную цепь гибких фрагментов, увеличивающих подвижность цепи, или снижением межмолекулярного взаимодействия между отдельными цепями. Другой подход основан на отклонении формы макромолекулы от линейной и создании изгибов или изломов в основной цепи.

Однако существуют некоторые ограничения по свойствам самих жидкокристаллических ароматических полиэфиров, а также в способах их конструирования и методах синтеза. При сильном отхождении от линейного строения и добавлении боковых групп ухудшаются ориентационные характеристики, при добавлении большого количества (особенно метиленовых) мостиковых групп облегчается переработка, но страдает термостабильность полимера. Именно поэтому до сих пор ведется поиск новых ЖК полимеров, обладающих принципиально новыми свойствами, а также сочетающих важнейшие свойства для конкретных областей промышленности.

Согласно анализу литературных данных в настоящее время активно исследуются альтернативные источники мономеров для синтеза технологичных ЖК-полиэфиров. Наибольший интерес представляет совершенствование химического строения жесткоцепного ароматического полиэфира на основе пара-гидроксibenзойной кислоты путем введения в структурное звено фрагментов дикарбоновых кислот, нафтолов, двухатомных фенолов и их эффективное комбинирование. Функциональное применение данных мономеров позволяет улучшить технологичность без отрицательного воздействия на термостойкость.

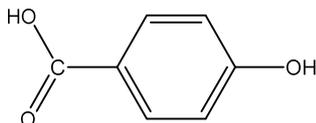
Вместе с тем имеется весомый вопрос о пересмотре способа синтеза полиэфиров с использованием альтернативных мономеров, поскольку текущий способ имеет ряд недостатков: использование дорогостоящих прекурсоров для синтеза мономеров и невозможность повторного использования побочного продукта поликонденсации.

Таким образом, обзор литературы свидетельствует о том, что имеется необходимость синтеза новых термостойких жидкокристаллических полиэфиров, изучения их свойств, а также потребность в расширении сырьевой базы для синтеза таких полимеров. Можно сделать вывод о перспективности применения выбранных в работе мономеров для улучшения технологичности и исследования мезоморфных характеристик полиэфиров.

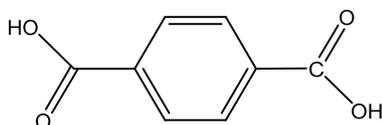
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Характеристика реагентов

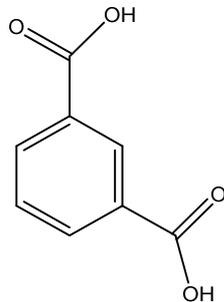
1) 4-Гидроксибензойная кислота (4-ГБК, сокр. англ. РНВА) - белое кристаллическое вещество. Плотность 1,46 г/см³; ММ=138 г/моль; Т_{пл}=214,5°С. Регистрационный номер CAS - 99-96-7.



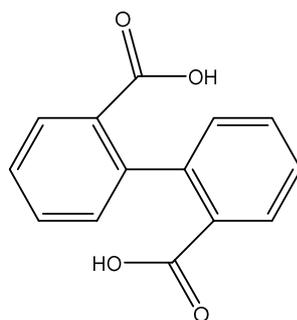
2) Теревталевая кислота (1,4-бензолдикарбоновая кислота) - бесцветное кристаллическое вещество. Плотность 1,52 г/см³; ММ=166,14 г/моль; Т_{пл}>300°С (с возгонкой), Т_{пл}=427°С (в запаянном капилляре). ТУ 2477-001-39989731-2003.



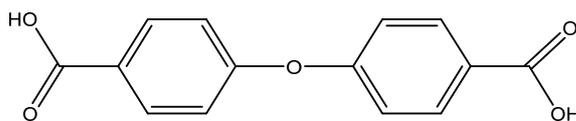
3) Изофталеваая кислота (1,3-бензолдикарбоновая кислота, м-фталеваая кислота) - белый кристаллический порошок. Плотность 1,54 г/см³; ММ=166,14 г/моль; Т_{пл}=348°С(возг.); Т_к=412,3°С. Регистрационный номер CAS - 121-91-5.



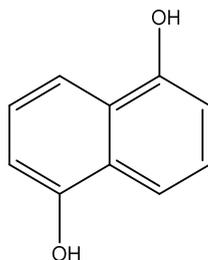
4) 2,2'-Дифеноваая кислота (дифенил-2-ортодикарбоновая) - белый или белый с желтым оттенком кристаллический порошок. Растворим в органических растворителях, нерастворим в воде. Плотность 1,2917 г/см³; ММ=242,23 г/моль; Т_{пл}=228-233°С; Т_к=422.8°С. Регистрационный номер CAS - 482-05-3.



5) 4,4'-Оксибис(бензойная кислота) - порошок белого цвета. Плотность 1,4 г/см³; ММ=258,23 г/моль, T_{пл}=329°C. Регистрационный номер CAS - 2215-89-6.



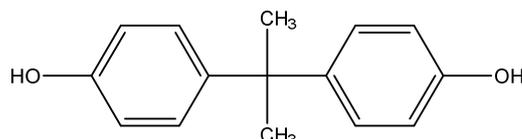
6) 1,5-Дигидроксинафталин - порошок от серого до коричневого цвета. Плотность 1,33 1,4 г/см³; ММ=160,17 г/моль; T_{пл}=259-261°C. Регистрационный номер CAS - 83-56-7.



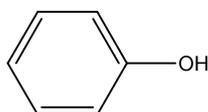
7) Гидрохинон (пара-дигидроксибензол, бензол-1,4-диол, хинол) - белые или бесцветные призматические кристаллы, сладковатые на вкус. Плотность 1,36 г/см³; ММ=110,11 г/моль; T_{пл}=173,8-174,8°C; T_к=286°C. Регистрационный номер CAS - 123-31-9.



8) 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропан (4,4'-дигидроксибифенилпропан, дифенилолпропан, диан, бисфенол А) - химическое вещество, обычно в виде гранул белого цвета. Плотность 1,20 г/см³; ММ=228,29 г/моль; T_{пл}=155°C; T_к=360°C. Регистрационный номер CAS - 80-05-7.



9) Фенол (гидроксибензол) - бесцветные игольчатые кристаллы с характерным запахом гуаши, розовеющие на воздухе. Плотность 1,07 г/см³; ММ=94 г/моль; T_{пл}=40,9°C; T_к=181,84°C; Регистрационный номер CAS - 108-95-2.

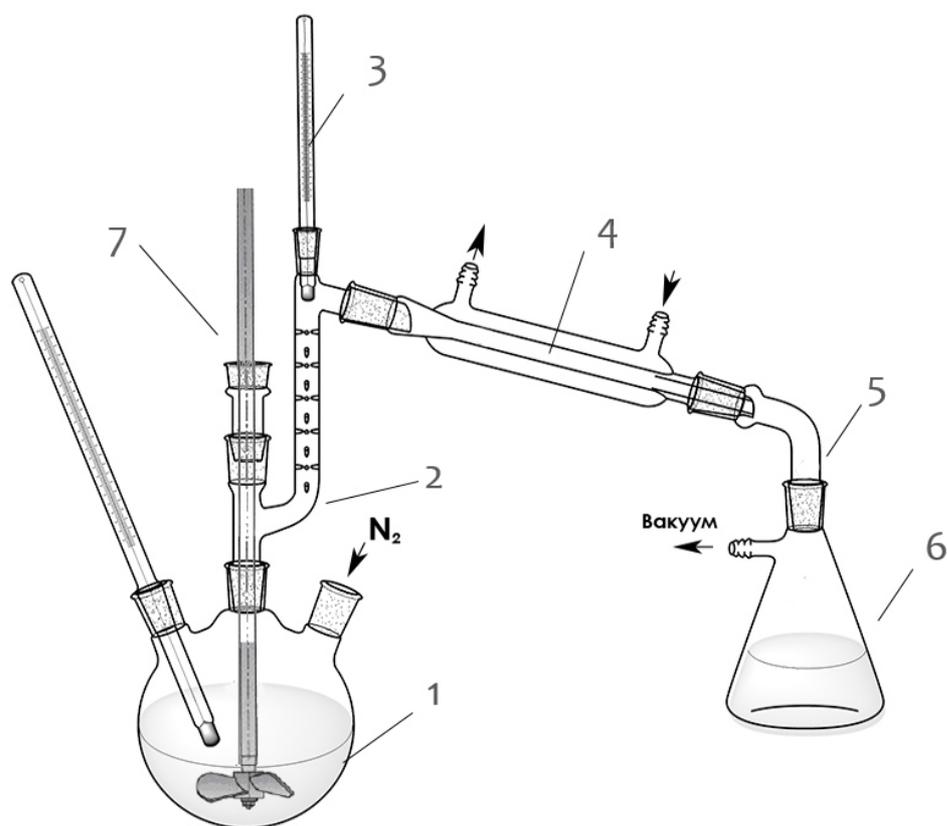


9) Дитолилметан (диметилдифенилметан, 4,4'-дитолилметан) - вязкая бесцветная или слегка желтоватая жидкость, представляет собой техническую смесь орто - и параизомеров. Плотность 0,9800 г/см³; ММ=196,3 г/моль; T_{пл}=-30°C; T_к=289-299°C; ГОСТ 38.10298-84.

10) Тетрабутоксититан (ТБТ, тетрабутилат титана, тетрабутилтитанат) - титанорганическое соединение, катализатор переэтерификации. Плотность 0,9004 г/см³; ММ=320,5 г/моль; T_к=278°C; Регистрационный номер CAS - 5593-70-4.

2.2 Описание способа получения

Олигоэфиры различного строения были получены методом высокотемпературной поликонденсации в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой и дефлегматором, в растворе высококипящего растворителя ДТМ в присутствии катализатора переэтерификации (тетрабутоксититан) 0,01% масс. от массы смеси при постоянном перемешивании в инертной среде азота. Полученные олигоэфиреы отделяли от ДТМ с помощью изопропилового спирта и н-гексана с последующей вакуумной фильтрацией и сушкой в вакуумном шкафу при температуре 80°C. Установка для получения олигоэфиров методом высокотемпературной поликонденсации представлена на рисунке 2.1.



1 - трехгорлая реакционная колба, 2 - дефлегматор, 3 - термометр, 4 - обратный холодильник, 5 - аллонж, 6 - приемная колба, 7 - мешалка с мотор-редуктором

Рисунок 2.1 - Схема установки для получения олигоэфиров

Все полученные образцы олигоэфиров разделены на группы по 2 образца в зависимости от их химического строения. На примере данных групп показана взаимосвязь конфигурации молекулы олигоэфира и ее влияния на мезоморфные свойства.

В таблице 2.1 представлены условные обозначения полученных олигоэфиров и мономеры, входящие в их состав.

Таблица 2.1 - Условные обозначение полученных олигоэфиров

Условное обозначение олигоэфира	Мономеры, входящие в состав, полное название
A1	4-гидроксibenзойная кислота
A2	фениловый эфир 4-гидроксibenзойной кислоты
B1	4-гидроксibenзойная кислота, терефталева́я кислота, 2,2-бис(4-гидрокси́фенил)пропан
B2	4-гидроксibenзойная кислота, изофталева́я кислота, гидрохинон
C1	4-гидроксibenзойная кислота, изофталева́я кислота, 1,5-дигидрокси́нафталин
C2	4-гидроксibenзойная кислота, терефталева́я кислота, 1,5-дигидрокси́нафталин
D1	4-гидроксibenзойная кислота, 2,2'-дифенова́я кислота, гидрохинон
D2	4-гидроксibenзойная кислота, 2,2'-дифенова́я кислота, 2,2-бис(4-гидрокси́фенил)пропан
E1	4-гидроксibenзойная кислота, 4,4'-окси́бисбензо́йная кислота, гидрохинон
E2	4-гидроксibenзойная кислота, 4,4'-окси́бисбензо́йная кислота, 2,2-бис(4-гидрокси́фенил)пропан

2.2.1 Синтез олигоэфиров на основе 4-гидроксibenзойной кислоты и фенилового эфира 4-гидроксibenзойной кислоты

Синтез олигоэфира A1 согласно реакции, представленной на рисунке 2.2 проводили при постоянном отгоне реакционной воды с постепенным повышением температуры до $T=270^{\circ}\text{C}$. О конверсии 4 – ГБК судили по массе выделившейся воды. Реакцию проводили 8 часов, дополнительно выдерживая продукт в течение 2–6 часов при $T=270^{\circ}\text{C}$ для увеличения молекулярной массы.

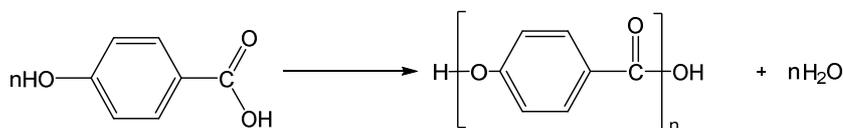


Рисунок 2.2 - Схема реакции синтеза олигоэфира A1

Синтез олигоэфира A2 включает в себя две стадии: на первой происходит образование фенилового эфира 4-ГБК по реакции 4-ГБК с небольшим избытком фенола (рис. 2.3), а затем происходит переэтерификация фенилового эфира 4-ГБК с элиминированием фенола и образованием поли(п-оксибензоил)а (рис. 2.4).

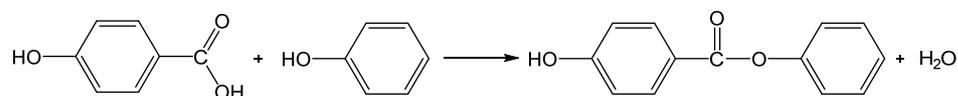


Рисунок 2.3 - Схема образования фенилового эфира 4-ГБК

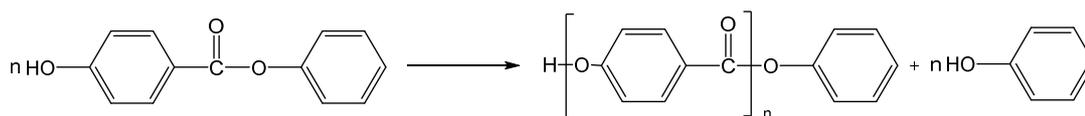


Рисунок 2.4 - Схема реакции переэтерификации фенолового эфира 4-ГБК с образованием олигоэфира А2

2.2.2 Синтез олигоэфиров на основе 4-гидроксibenзойной кислоты в сочетании с терефталевой кислотой и 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропаном, изофталевой кислотой, гидрохиноном

На первой стадии синтеза олигоэфиров Б1 и Б2 образуются феноловые эфиры 4-ГБК и исходных дикарбоновых кислот, взятых согласно таблице 2.1 в стехиометрическом соотношении и небольшим избытком фенола. Реакции (рисунки 2.5, 2.6) проводили при 200-220°C до полного отгона реакционной воды в течение 2-3 часов.

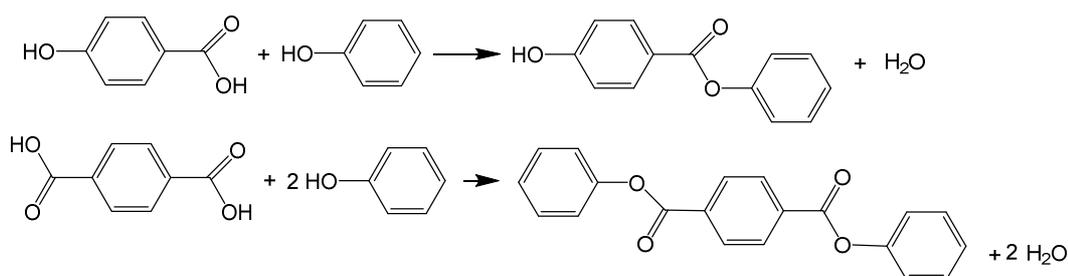


Рисунок 2.5 - Схема реакции синтеза олигоэфира Б1- образование дифенилового эфира терефталевой кислоты

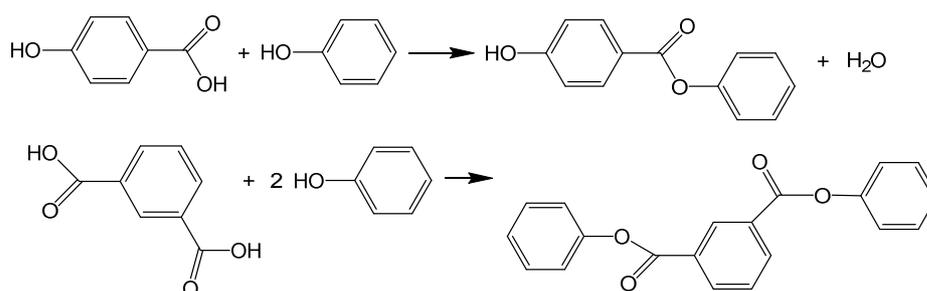


Рисунок 2.6 - Схема реакции синтеза олигоэфира Б2- образование дифенилового эфира изофталевой кислоты

На второй стадии происходит переэтерификация феноловых эфиров с образованием димеров 4-ГБК и дикарбоновых кислот. Реакции 2.7 и 2.8 проводили при температуре 240-260 °C до полного отгона фенола в течение 3-5 часов.

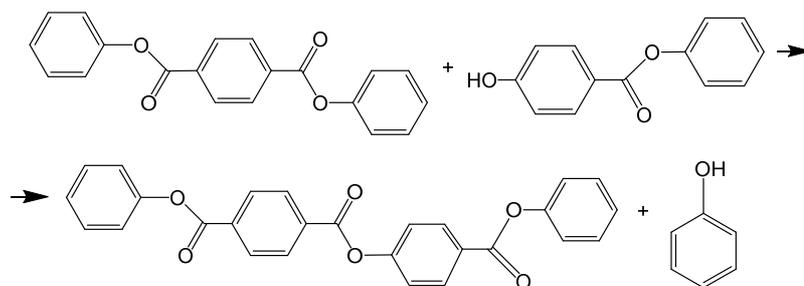


Рисунок 2.7 - Схема реакции 2-ой стадии синтеза олигоэфира Б1

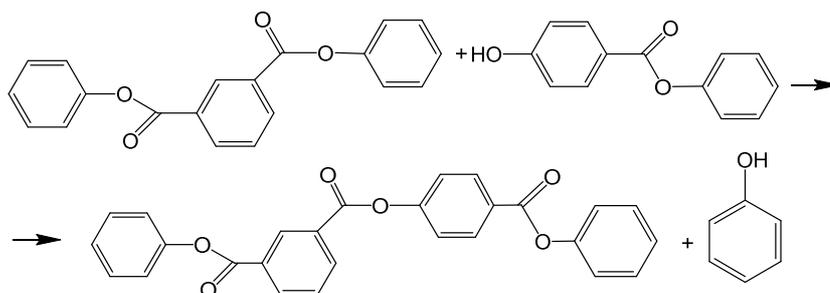


Рисунок 2.8 - Схема реакции 2-ой стадии синтеза олигоэфира Б2

На третьей стадии в реакционную массу добавляли ароматический диол согласно таблице 2.1. Реакции 2.9, 2.10 проводили при температуре 270-280°C в течение 8-10 часов до полного отгона реакционного фенола.

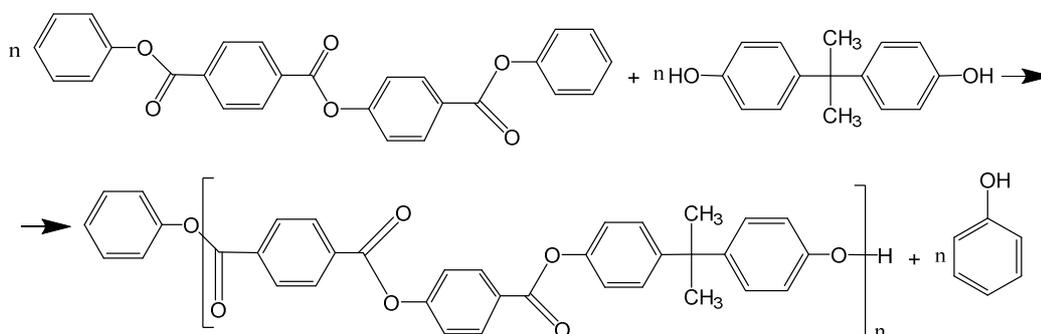


Рисунок 2.9 - Схема реакции 3-ей стадии синтеза олигоэфира Б1

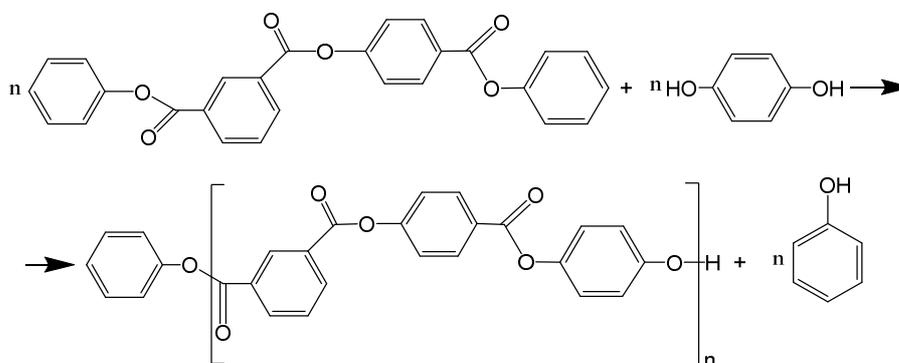


Рисунок 2.10 - Схема реакции 3-ей стадии синтеза олигоэфира Б2

2.2.3 Синтез олигоэфиров на основе 4-гидроксibenзойной кислоты, 1,5-дигидрокси-нафталина, изофталевой и терефталевой кислот

На первой стадии синтеза олигоэфиров С1 и С2 образуются феноловые эфиры 4-ГБК и исходных дикарбоновых кислот, взятых согласно таблице 2.1 в стехиометрическом соотношении и небольшим избытком фенола. Реакции (рисунки 2.11, 2.12) проводили при 200-220°C до полного отгона реакционной воды в течение 2-3 часов.

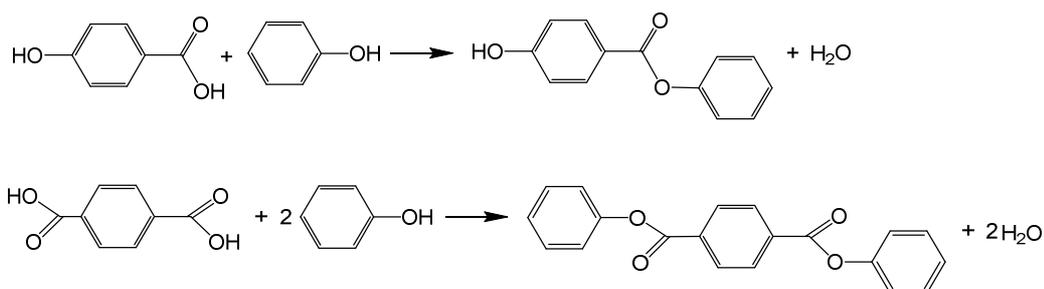


Рисунок 2.11 - Схема реакции синтеза олигоэфира С1- образование дифенилового эфира терефталевой кислоты

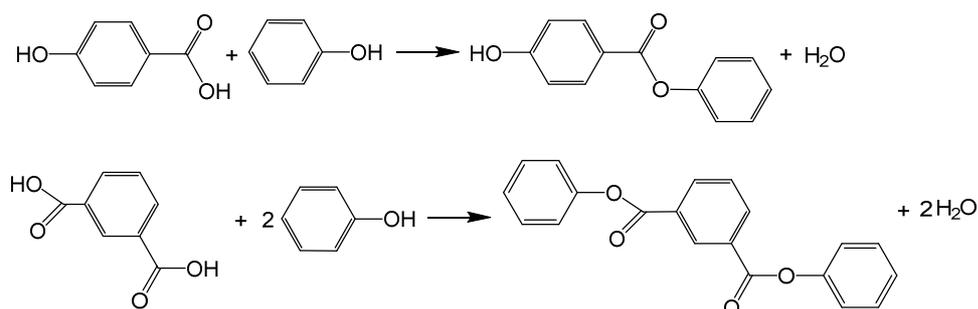


Рисунок 2.12 - Схема реакции синтеза олигоэфира С2- образование дифенилового эфира изофталевой кислоты

На второй стадии происходит переэтерификация феноловых эфиров с образованием димеров 4-ГБК и дикарбоновых кислот. Реакции 2.13 и 2.14 проводили при температуре 240-260 °С до полного отгона фенола в течение 3-5 часов.

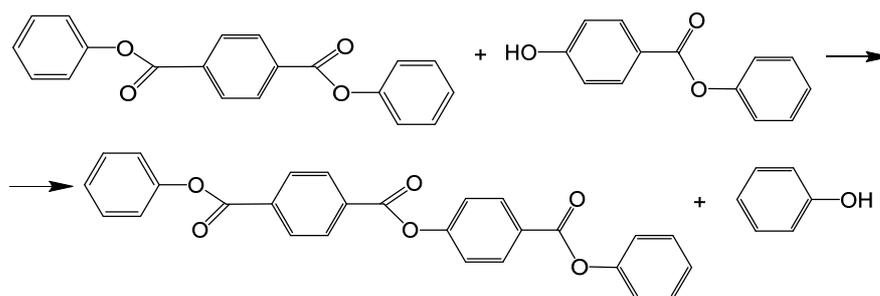


Рисунок 2.13 - Схема реакции 2-ой стадии синтеза олигоэфира С1

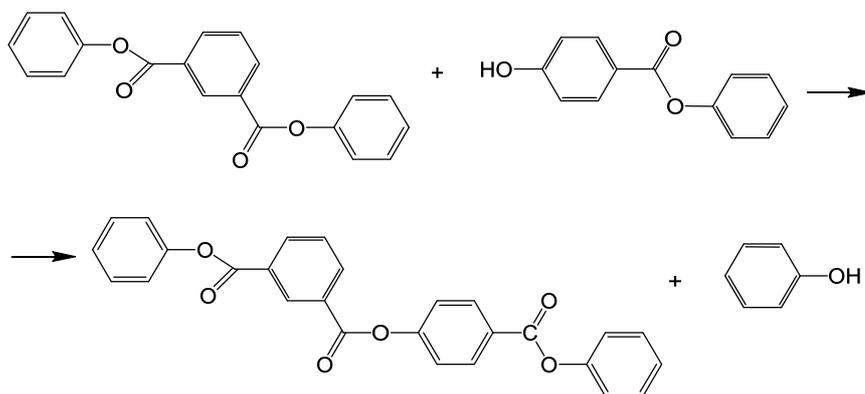


Рисунок 2.14 - Схема реакции 2-ой стадии синтеза олигоэфира С2

На третьей стадии в реакционную массу добавляли 1,5. Реакции на рисунках 2.15, 2.16 проводили при температуре 270-280°C в течение 8-10 часов до полного отгона реакционного фенола.

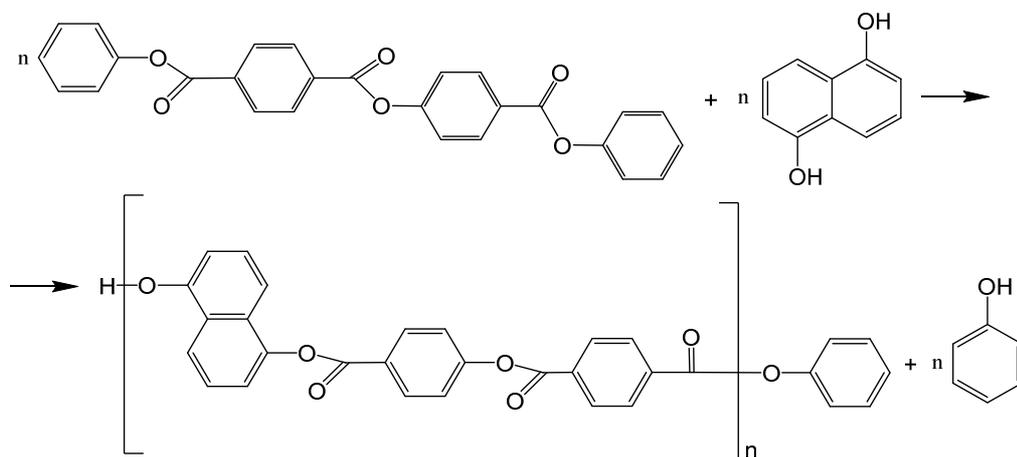


Рисунок 2.15 - Схема реакции 3-ей стадии синтеза олигоэфира С1

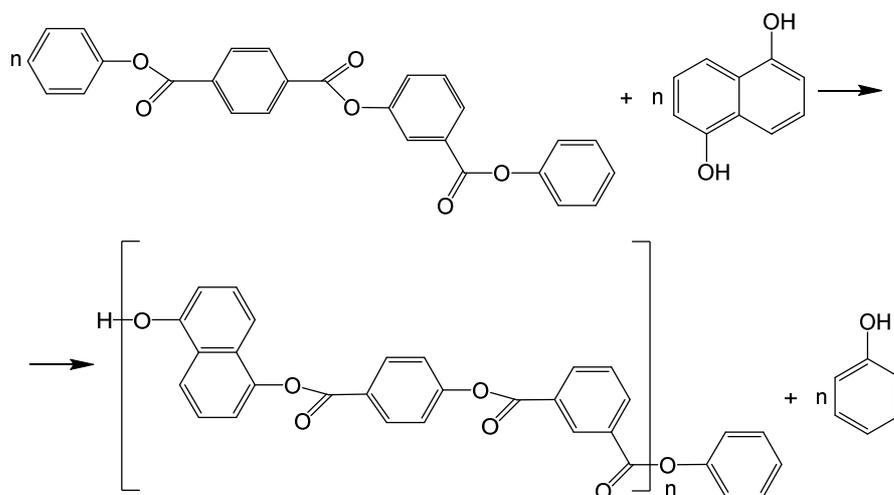


Рисунок 2.16 - Схема реакции 3-ей стадии синтеза олигоэфира С2

2.2.4 Синтез олигоэфиров на основе 4-гидроксibenзойной кислоты, 2,2'-дифеновой кислоты гидрохинона и 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропана

На первой стадии синтеза олигоэфиров Д1 и Д2 образуются феноловые эфиры 4-ГБК и 2,2'-дифеновой кислоты, взятых согласно таблице 2.1 в стехиометрическом соотношении и небольшим избытком фенола. Реакции (рисунок 2.17) проводили при 200-220°C до полного отгона реакционной воды в течение 2-3 часов.

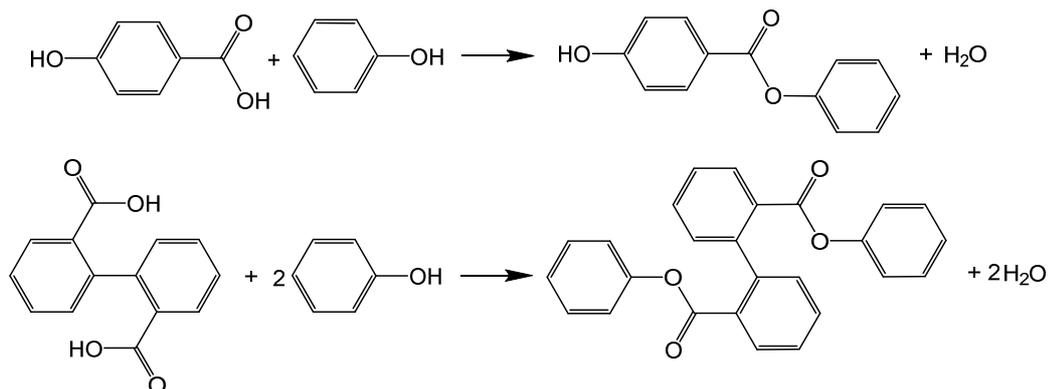


Рисунок 2.17- Схема реакции 1-ой стадии синтеза олигоэфиров Д1 и Д2

На второй стадии происходит переэтерификация феноловых эфиров с образованием димеров 4-ГБК и 2,2'-дифеновой кислоты. Реакцию 2.18 проводили при температуре 240-260 °C до полного отгона фенола в течение 3-5 часов.

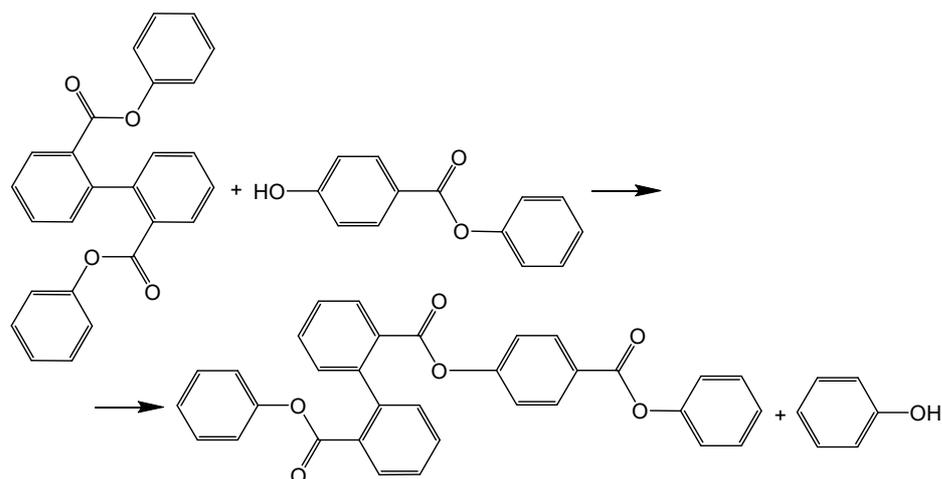


Рисунок 2.18 - Схема реакции 2-ой стадии синтеза олигоэфиров Д1 и Д2

На третьей стадии в реакционную массу добавляли ароматический диол согласно таблице 2.1. Реакции 2.19, 2.20 проводили при температуре 270-280°C в течение 8-10 часов до полного отгона реакционного фенола.

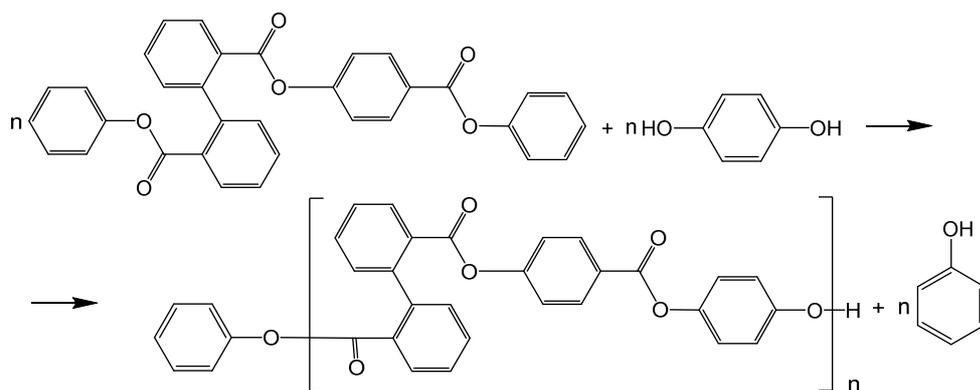


Рисунок 2.19 - Схема реакции 3-ей стадии синтеза олигоэфира Д1

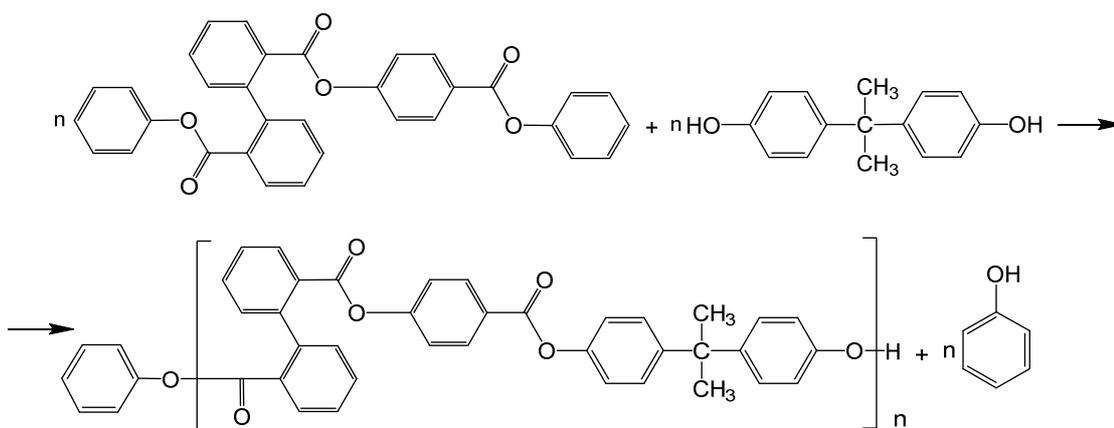


Рисунок 2.20 - Схема реакции 3-ей стадии синтеза олигоэфира Д2

2.2.5 Синтез олигоэфиров на основе 4-гидроксibenзойной кислоты, 4,4'-оксибисбензойной кислоты, гидрохинона и 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропана

На первой стадии синтеза олигоэфиров E1 и E2 образуются феноловые эфиры 4-ГБК и 4,4'-оксибисбензойной кислоты, взятых в стехиометрическом соотношении и небольшим избытком фенола. Реакции (рисунок 2.21, 2.22) проводили при 200-220°C до полного отгона реакционной воды в течение 2-3 часов.

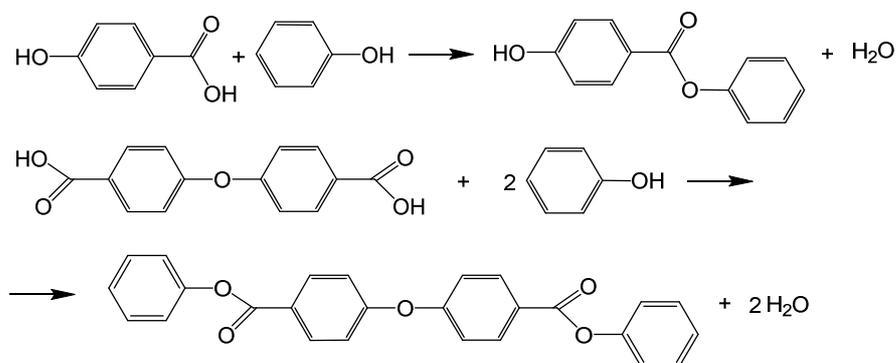


Рисунок 2.21 - Схема реакции 1-ой стадии синтеза олигоэфиров E1 и E2

На второй стадии происходит переэтерификация феноловых эфиров с образованием димеров 4-ГБК и 4,4'-оксибисбензойной кислоты. Реакцию 2.23 проводили при температуре 240-260 °С до полного отгона фенола в течение 3-5 часов.

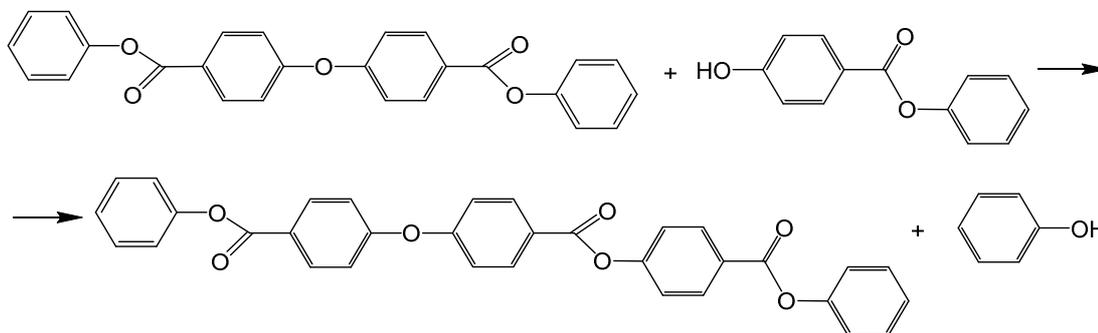


Рисунок 2.22 - Схема реакции 2-ой стадии синтеза олигоэфиров E1 и E2

На третьей стадии в реакционную массу добавляли ароматический диол согласно таблице 2.1. Реакции 2.23, 2.24 проводили при температуре 270-280°С в течение 8-10 часов до полного отгона реакционного фенола.

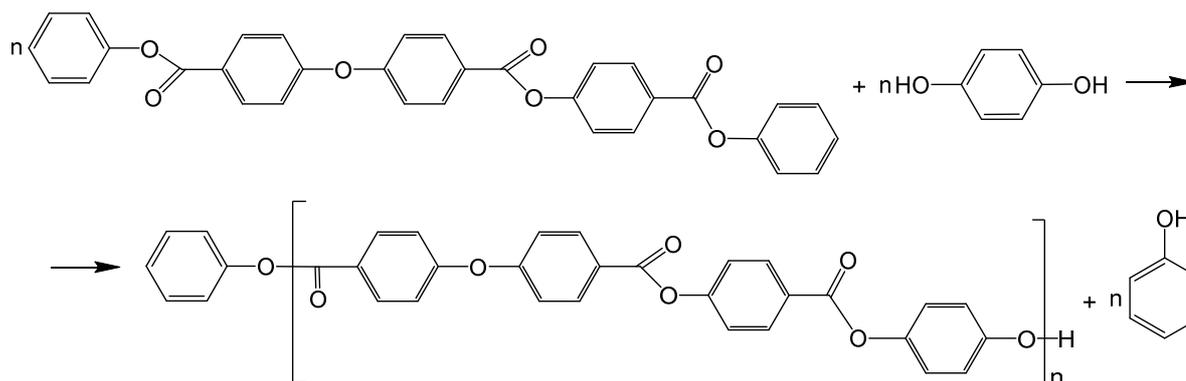


Рисунок 2.23 - Схема реакции 3-ей стадии олигоэфира E1

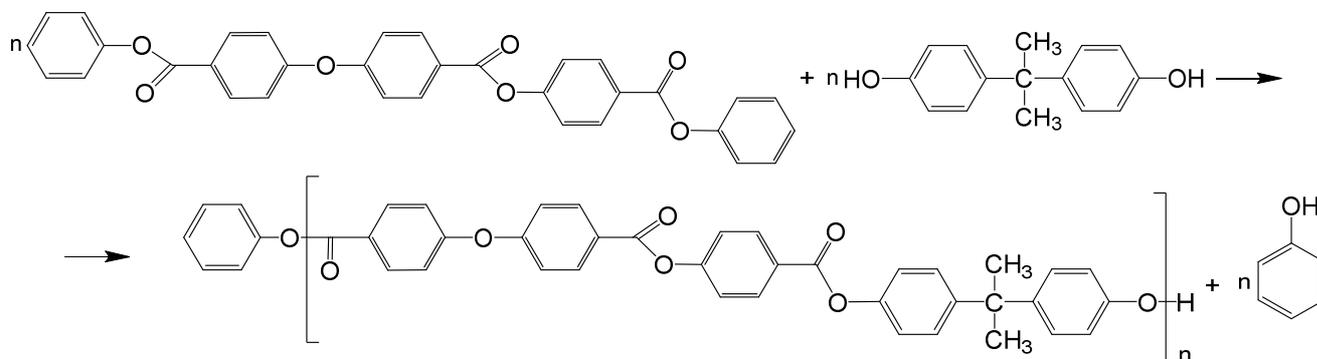


Рисунок 2.24 - Схема реакции 3-ей стадии олигоэфира E2

2.3 Методы исследования

2.3.1 Кинетические методы исследования

Кинетику поликонденсации фенилового эфира 4-ГБК определяли по количеству образовавшегося побочного продукта [137-139] методом гравиметрии. В ходе полимеризации концентрация гидроксильных и фенокси-групп убывала в соответствии с уравнением скорости реакции второго порядка 2.1:

$$DP = \frac{1}{1 - q} = 1 - ktC_0, \quad (2.1)$$

где DP – среднечисловая степень полимеризации;

q – конверсия мономера, найденная по формуле 2.2;

k – константа скорости реакции л/(моль·с);

t – время реакции, с;

C_0 – начальная концентрация мономера, моль/л.

$$q = \frac{C_0 - C_\tau}{C_0}, \quad (2.2)$$

где C_τ – текущая концентрация мономера, моль/л.

Масса побочного продукта и текущая концентрация концевых групп мономера были связаны соотношением 2.3:

$$C_\tau = \frac{n_{исх} - n_{п}}{V_0 - V_{ф}} = \frac{C_0V_0 - n_{п}}{V_0 - V_{ф}}, \quad (2.3)$$

где $n_{исх}$ – начальное количество вещества - фенилового эфира 4-ГБК, моль;

$n_{п}$ – количество побочного продукта, полученного в ходе реакции поликонденсации, моль;

V_0 – начальный объем реакционной массы, л;

$V_{п}$ – объем выделившегося побочного продукта, л.

2.3.2 Инфракрасная спектроскопия

Исследование образцов проводилось на ИК-спектрометре «Инфралюм ФТ-08». ИК - спектры снимали методом неполного внутреннего отражения.

2.3.2.1 Определение молекулярной массы методом ИК-спектроскопии

Для проведения испытания строят калибровочный график, для построения которого нужно приготовить пасту модельного вещества разной концентрации в вазелиновом масле. В качестве модельного вещества берется фениловый эфир 4-ГБК кислоты. Вазелиновое масло взвешивают с погрешностью не более 0,0002 г в количестве 0,5256 г. В образец олигоэфира с большой молекулярной массой, практически не содержащей эфирных концевых групп, добавляют

определенное количество фенолового эфира от 0,0003 до 0,003 г и перемешивают с вазелиновым маслом в вибрмельнице в течение 10 минут. Полученную пасту зажимают между пластинами из КВг. Спектры снимают на инфракрасном спектрофотометре по отношению к вазелиновому маслу, зажатому между пластинами из КВг, как и проба.

Запись спектров производят в интервале 1600– 1800 см⁻¹ при следующих условиях:

Скорость регистрации – 50 см⁻¹/мин;

масштаб – 40 мм/100 см⁻¹;

спектральная ширина щели 1,6 см⁻¹;

время записи полного отклонения – 3с;

усиление – 2.

Для построения калибровочного графика рассчитывают оптическую плотность полос поглощения с частотой 1695 см⁻¹ и 1740 см⁻¹ и берут их отношение. Оптическую плотность полос поглощения определяют методом базисной линии.

Калибровочный график строят в следующих координатах: по оси ординат откладывают Д1695/Д1740, где Д1695, Д1740 –соответственно, оптические плотности полос поглощения 1695 см⁻¹ и 1740 см⁻¹; по оси абсцисс – концентрацию (С) концевых сложно– эфирных групп, которую определяют по формуле 2.4:

$$C = \frac{M_1 \cdot 121 \cdot 100}{214 \cdot m}, \quad (2.4)$$

где М₁ – навеска фенолового эфира 4– ГБК, г;

М – суммарная навеска поли(р– оксибензоил)а и фенолового эфира 4– ГБК, г, равная 0,0120г;

121 – молекулярная масса концевой эфирной группы в олигоэфире, г/моль;

214 – молекулярная масса фенолового эфира 4– ГБК, г/моль.

Данные для построения калибровочного графика представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Данные для построения калибровочного графика

Концентрация эфирных групп С ₁ ,%	Навеска фенолового эфира М ₁ , г	Навеска олигоэфира, М– М ₁ , г	Д1695	Д1740	$\frac{Д1695}{Д1740}$	$\frac{С1}{С2}$	$\frac{К2}{К1}$
1	2	3	4	5	6	7	8
1,4	0,0003	0,0117	0,024	0,831	0,029	0,0142	0,489
2,8	0,0006	0,0114	0,04	0,711	0,056	0,0288	0,514
2,8	0,0006	0,0114	0,041	0,813	0,050	0,0288	0,576
3,5	0,00075	0,01125	0,046	0,453	0,115	0,0363	0,315
5,6	0,0012	0,0108	0,072	0,522	0,138	0,0593	0,430
8,39	0,00178	0,01022	0,109	0,469	0,232	0,0916	0,395

1	2	3	4	5	6	7	8
10,36	0,0022	0,0098	0,170	0,626	0,271	0,1156	0,426
10,74	0,00228	0,00972	0,138	0,550	0,251	0,1203	0,479
14,10	0,0030	0,0090	0,172	0,446	0,385	0,1641	0,426
14,10	0,0030	0,0090	0,131	0,377	0,348	0,1641	0,472
17,90	0,0038	0,0082	0,210	0,400	0,524	0,2180	0,416
17,90	0,0038	0,0082	0,254	0,491	0,516	0,2180	0,422
20,26	0,0043	0,0077	0,252	0,421	0,611	0,2541	0,415
20,26	0,0043	0,0077	0,260	0,448	0,579	0,2541	0,439
22,60	0,0048	0,0072	0,315	0,521	0,600	0,2920	0,487

Максимальную навеску $M=0,0120$ г выбирают так, чтобы поглощение аналитической полосы не превышало 80%.

Среднечисловую молекулярную массу олигоэфира определяют по формуле 2.5:

$$M = \frac{1}{\frac{D_1 \cdot K_2}{D_2 \cdot K_1}} \cdot M_0, \quad (2.5)$$

где M_0 – молекулярная масса одного элементарного звена, равная 120 г/моль;

D_1 и D_2 – оптические плотности полос поглощения 1695см^{-1} и 1740см^{-1} ;

K_1 и K_2 – коэффициенты поглощения при волновом числе 1695 см^{-1} и 1740 см^{-1} .

Соотношение $\frac{K_2}{K_1}$ определяют по формуле 2.6:

$$\frac{K_2}{K_1} = \frac{C_1/C_2}{D_1/D_2}, \quad (2.6)$$

где C_1 – концентрация концевых сложноэфирных групп;

C_2 – концентрация сложноэфирных групп внутри цепи олигоэфира.

Среднее значение $\frac{K_2}{K_1} = 0,45$.

Молекулярную массу олигоэфира на основе 4–ГБК определяли по формуле 2.7 [140]:

$$M = \frac{M_0}{\frac{D_{1685}}{0.8D_{1740}}}, \quad (2.7)$$

где M – молекулярная масса олигоэфира, г/моль;

M_0 – молекулярная масса одного элементарного звена, равная 120 г/моль;

D_{1685} и D_{1740} – оптические плотности полос поглощения 1685см^{-1} и 1740см^{-1} .

2.3.3 Ядерная магнитно-резонансная спектроскопия

Спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядрах ^1H были записаны на спектрометре Bruker Advance III HD 700 (700,13 МГц) в растворе ДМСО.

Наличие сигнала концевой группы позволила оценить примерное значение молекулярной массы олигоэфира. Для этого была использована формула расчета степени полимеризации 2.8 [141]:

$$DP = \frac{S_2 n_1}{S_1 n_2}, \quad (2.8)$$

где DP – степень полимеризации,

S_1, S_2 – площади пика, соответствующие мономерного фрагмента и концевой группе соответственно,

n_1 и n_2 – число протонов мономерного звена и концевой группы соответственно.

Молекулярную массу образца M_n можно найти по формуле 2.9:

$$M_n = M \cdot DP, \quad (2.9)$$

где M – молекулярная масса звена.

2.3.4 Рентгеноструктурный анализ

Для оценки структуры олигоэфиров был проведен рентгеноструктурный анализ (РСА) образцов с помощью автоматического рентгеновского дифрактометра ДРОН–3М. Дифрактограмма характеризуется положением и интенсивностью дифракционных максимумов. Положение пика измеряют углом отражения θ или 2θ , а интенсивность – высотой пика или площадью под ним.

2.3.4.1 Определение размера структурных элементов

Под размером кристаллита (L) понимают его эффективный размер, т.е. некоторую величину, характеризующую порядок размеров кристаллита. Величину L можно рассчитать по формуле Шерера 2.10 [142]:

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cdot \cos\theta}, \quad (2.10)$$

L – размер кристаллита, Å;

λ – длина волны, Å;

β – расширение линии, радиан;

θ – брэгговский угол, градус;

k – коэффициент, зависящий от формы кристаллита.

Величина β определяется на уровне половины высоты максимума линии после вычета фона и аморфного гало, если оно находится под пиками кристалличности. Коэффициент $k = 0,9$, если известна форма кристаллита, и $k = 1$, если кристалл имеет сферическую форму.

2.3.4.2 Определение степени кристалличности

Степень кристалличности ($СК$) характеризует долю регулярно упакованных молекул по отношению к полностью неупорядоченным молекулам, т.е. соотношение кристаллической и аморфной фаз в полимере (относительная степень кристалличности), вычисляют по формуле 2.11.

$$СК = \frac{S_{кр}}{S_{ам}} \cdot 100\% , \quad (2.11)$$

где $СК$ – степень кристалличности полимера, %;

$S_{кр}$ – площадь кристаллической части (над гало), $мм^2$;

$S_{ам}$ – площадь аморфной части (под гало), $мм^2$.

Общую степень кристалличности полимера, вычисляют по формуле 2.12:

$$СК_{общ} = \frac{S_{кр}}{S_{кр} + S_{ам}} \cdot 100\% , \quad (2.12)$$

где $СК_{общ}$ –общая степень кристалличности полимера, $мм^2$.

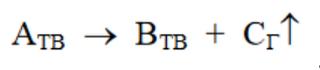
2.3.5 Исследование термических свойств методом термогравиметрического анализа

Для изучения термического разложения олигомеров был проведен термогравиметрический анализ (ТГА) на приборе Mettler Toledo TGA 2 (SF) в диапазоне температур от 25 до 600 °С в токе азота при скорости нагревания 10 °С/мин.

Для определения величины эффективной энергии активации процесса разложения органических полимеров можно использовать данные динамической термогравиметрии (ТГ).

При обработке результатов ТГА делают следующие допущения:

- 1) химическую реакцию разложения схематически изображают



где A – исходное твердое вещество, B и C – продукты реакции, твердый остаток и газ соответственно

- 2) расчеты кинетических параметров по ТГ–кривой основаны на формальном кинетическом уравнении 2.13:

$$-\frac{dW}{dt} = kW^n, \quad (2.13)$$

где W – масса образца, вступившая в реакцию; k – константа скорости реакции; n – порядок реакции; t – время;

Это уравнение очень хорошо описывает кинетику термического разложения твердых веществ;

3) зависимость константы скорости реакции от температуры описывается уравнением Аррениуса.

Тогда из 2.13 получают дифференциальное уравнение 2.14:

$$-\frac{dW}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot W^n, \quad (2.14)$$

где A – предэкспоненциальный множитель; R – универсальная газовая постоянная; T – температура

Количественными параметрами для оценки кинетики термодеструкции могут являться следующие показатели - температура начала деструкции (T_n), температура 10%-ой потери массы (T_{10}), температура максимальной скорости потери массы (T_m), которую определяли проецированием вершины соответствующего пика ДТГ, и энергия активации термической деструкции (E_a).[143]

Первые два показателя были найдены по ТГА-кривым. Для определения T_m были предварительно построены кривые дифференциального термогравиметрического анализа (ДТГ), температура точки минимума на которых принималась за T_m .

Было предположено, что процесс термодеструкции обусловлен одной реакцией первого порядка, и расчеты проводили по методу Горовица–Метгера [144]. Согласно данному методу энергию активации термодеструкции определяли по формуле 2.15:

$$\ln[\ln(1 - \alpha)^{-1}] = \frac{E_t \theta}{RT_{dm}^2}, \quad (2.15)$$

где α – потеря массы, мг;

E_t – энергия активации термодеструкции, кДж/моль;

T_{dm} – температура максимальной скорости потери массы, °С;

$\theta = T - T_{dm}$,

R – универсальная газовая постоянная, 8,314 (Дж/(моль К)).

Полимеры зачастую подвергаются воздействию высоких температур: на стадии производства, переработки и эксплуатации изделий. Особенно важно понимание термической стабильности и кинетики термодеструкции для термостойких олигомеров, например, ЖК-соолигоэфиров, полученных в данной работе.

Предположение о высокой термической стабильности получаемых олигомерных материалов основано на особенностях химического строения – высоком содержании ароматических фрагментов и кратных связей, в том числе с гетероатомами. Энергия химических

связей в ЖК-сополиэфирах составляет: С-С 348 кДж/моль, С=С 620 кДж/моль, С-О 344 кДж/моль, С=О 708 кДж/моль. Очевидно, что термическая деструкция будет протекать по наименее прочным связям, а именно по С-С и С-О связям.

2.3.6 Исследование фазовых переходов методом дифференциальной сканирующей калориметрии

Фазовые переходы олигоэфиров исследовали на термогравиметрическом анализаторе TGA/DSC MettlerToledo со скоростью 10°/мин в среде азота. [145]

2.3.7 Поляризационная оптическая микроскопия

Для исследования межфазных переходов ЖК-олигомеров в работе применялся поляризационный микроскоп ПОЛАМ Р-312 с нагревательным столиком НС-300.

2.3.8 Физико-механические методы исследования

Образцы для испытания были получены методом прямого прессования. Прочностные характеристики определяли в соответствии с ГОСТ 11262-80 на образцах типа 1, упругие свойства при изгибе определяли в соответствии с ГОСТ 9550-81 на разрывной машине Inspekt mini при температуре испытания 20 ± 2 °С.

Температуру размягчения по Вика определяли в соответствии с ГОСТ 15088-2014 на устройстве для определения температуры размягчения по Вика (VICAT) и температуры изгиба под нагрузкой (HDT) пластмасс с программным обеспечением МТ 206М.

2.3.9 Стойкость к воздействию агрессивных сред

Стойкость олигоэфиров к статическому воздействию агрессивных жидких сред оценивали по ГОСТ 12020-2018 в кислой среде (рН = 2) в течение 24 часов при температуре 23 ± 2 °С.

3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1. Олигоэфиры на основе 4-гидроксibenзойной кислоты и фенолового эфира 4-гидроксibenзойной кислоты

4-ГБК представляет собой полифункциональную карбоновую кислоту, имеющую как карбоксильную, так и гидроксильную группы, способные вступать в реакции поликонденсации. Однако, известно, что при температурах более 200°C протекает побочная реакция декарбоксилирования мономера [59], что затрудняет получение полиэфиров на основе ароматических карбоновых кислот. Для избежания данной реакции было предложено использование в качестве мономера фенолового эфира 4-ГБК [146-148].

В представленной работе приведено сравнение двух методик синтеза олигоэфиров 4-ГБК: поликонденсацией 4-ГБК (олигоэфир А1) и фенолового эфира 4-ГБК (олигоэфир А2), проведена оценка структуры и термических свойств, полученных образцов олигоэфиров. На рисунке 3.1 представлены структуры олигоэфиров А1 и А2.

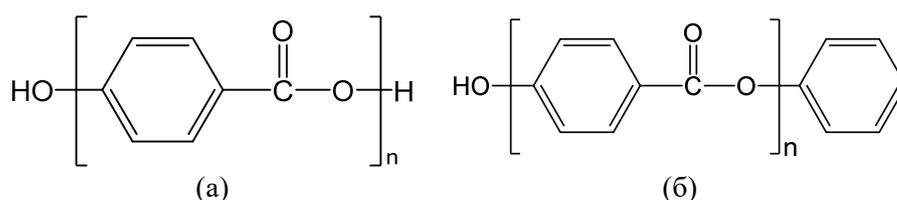


Рисунок 3.1 – Структура олигоэфиров А1 (а) и А2 (б)

3.1.1 Структура олигоэфиров

Для 4-ГБК из-за наличия карбоксильной группы характерны полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям С=О связи в области 1670 см⁻¹, колебаниям С–О–Н связи соответствует полосы в диапазоне 1410–1310 см⁻¹, валентные колебания С–О связи 1230–1140 см⁻¹. Колебания углеродного скелета проявляются в области 1600–1500 см⁻¹.

ИК-спектры олигоэфиров А1, А2 представлены на рисунке 3.2, в таблице 3.1 указаны полосы поглощения.

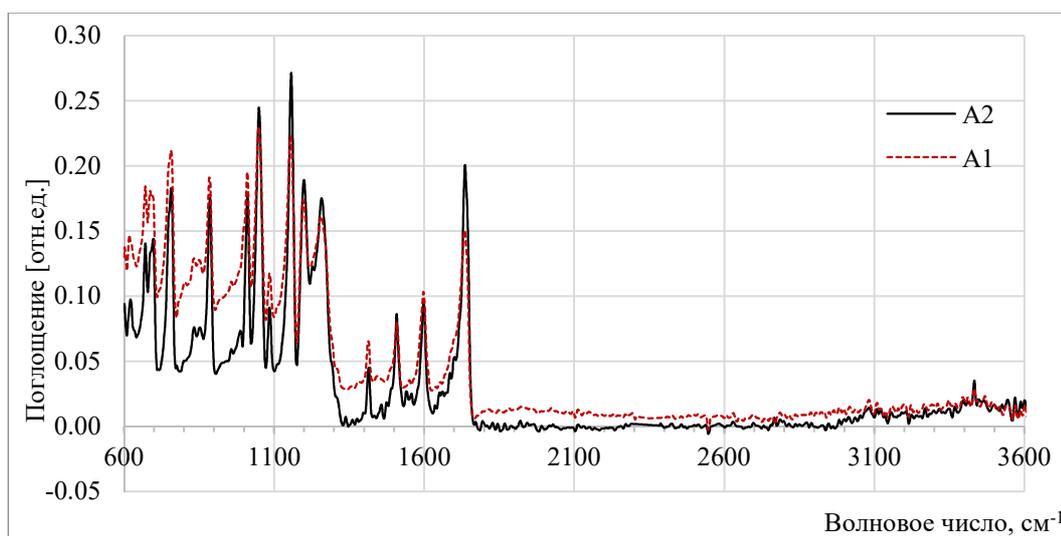


Рисунок 3.2 - ИК-спектры олигоэфиров А1 и А2

Таблица 3.1 - Характеристические типы колебаний для олигоэфиров А1, А2.

Тип колебания	Волновое число, см ⁻¹
ν C=O	1736
ν C-O-C	1261; 1200; 1158; 1084;
ν Ar C-C	1598; 1508
ν Ar C-H	3080
Плоскостные деформационные колебания (Ar)=C-H	1050; 1011
Внеплоскостные деформационные колебания (Ar)=C-H	886; 852; 835; 757; 694; 670; 624
δ R-OH	1414
Внутри- и межмолекулярные R-O(-H)	3433

Следует отметить, что ИК-спектры олигоэфиров А1 и А2 были практически идентичными (рисунок 3.1) [149]. Наблюдается сдвиг полосы поглощения карбонильной группы в область более высоких частот 1736 см^{-1} , что говорит об образовании сложноэфирной группы. Данное наблюдение так же подтверждается исчезновением полосы поглощения C-O-H группы в области 1315 см^{-1} и возникновением новых полос $1200, 1261 \text{ см}^{-1}$, а также $1158, 1084 \text{ см}^{-1}$, соответствующих колебаниям C-O-C связей.

Колебания углеродного скелета бензольного кольца проявляются в области 1598 и 1508 см^{-1} . Валентные колебания водорода в ароматическом кольце ν Ar C-H выражаются слабой полосой 3080 см^{-1} . Плоскостные и внеплоскостные деформационные колебания (Ar)=C-H проявляются полосами $1050, 1011, 886, 852, 835, 757, 694, 670, 624 \text{ см}^{-1}$.

Также на спектре присутствуют малоинтенсивные полосы 1414 см^{-1} и 3433 см^{-1} , связанные с колебаниями группы C-O-H, а также соответствующие внутри- и межмолекулярным R-O(-H) колебаниям, соответственно.

В случае использования фенилового эфира 4-ГБК в качестве исходного мономера, единственным отличием от спектра, полученного олигомера от рассмотренного ранее, было наличие сложноэфирной связи в концевых фенокси-группах в области 1695 см^{-1} . Наличие данной полосы позволило провести количественную оценку содержания концевых групп и вычислить молекулярную массу олигомеров.

Молекулярная масса, и, соответственно, степень полимеризации олигомеров при изотермических условиях синтеза прямо пропорционально зависела от времени процесса, что наглядно представлено на рисунке 3.3. Молекулярную массу олигоэфиров А1 на основе фенилового эфира 4-ГБК рассчитывали по формуле 2.5. Максимальное значение молекулярной массы было достигнуто через 13,5 часов синтеза и составило 1680 а.е.м.. Расчет молекулярной массы для образцов олигоэфиров А2 проводили по формуле 2.7. Через 10 часов от начала реакции был получен олигомер с максимальным значением молекулярной массы, равной 840 а.е.м.. После достижения максимального значения молекулярной массы у обоих образцов оно практически не изменялось в последующие часы синтеза, что говорит о наступлении химического равновесия реакции. Дальнейшая реакция возможна при отгоне реакционной воды, что возможно при более глубоких значениях вакуума, тем самым смещая равновесие реакции в сторону образования олигоэфиров.

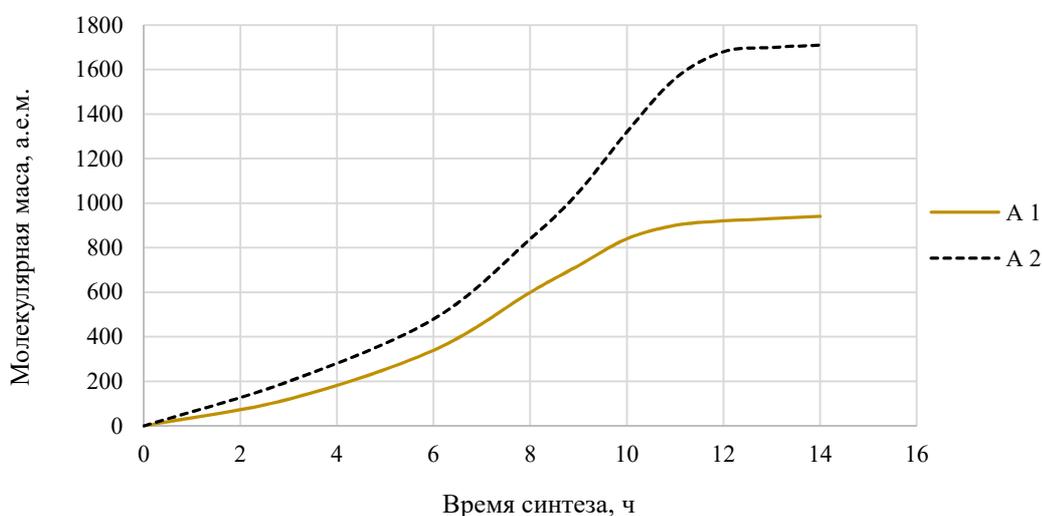


Рисунок 3.3 – График зависимости молекулярной массы олигоэфиров А1 и А2 от времени синтеза

3.1.2 Кинетические характеристики реакции синтеза

Реакция прямой поликонденсации фенилового эфира 4-ГБК относится к бимолекулярной реакции второго порядка, как показано на рисунке 3.4 [137-138].

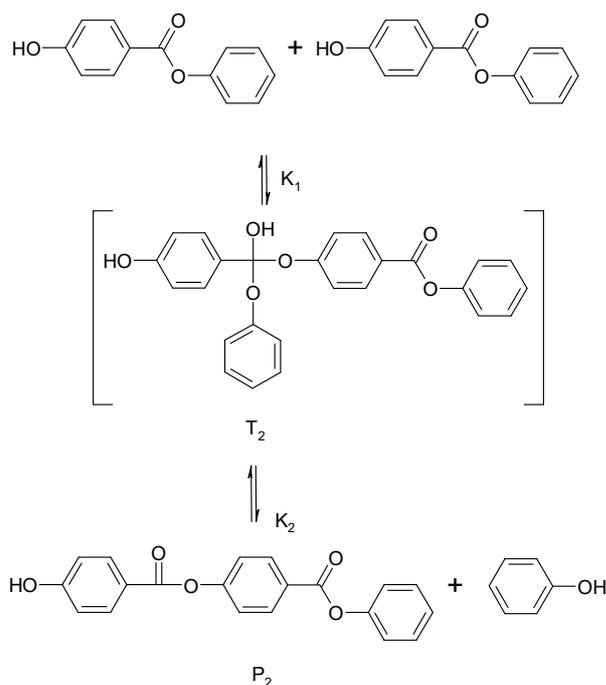


Рисунок 3.4 - Механизм реакции поликонденсации фенилового эфира 4-ГБК

Первая стадия представляет собой нуклеофильное присоединение гидроксильной группы одной молекулы фенилового эфира 4-ГБК к карбонильной группе второй молекулы, приводящее к образованию промежуточного интермедиата T_2 .

На второй стадии происходит отщепление молекулы фенола с образованием продукта P_2 . Для смещения равновесия в сторону образования полимера проводилась отгонка под вакуумом выделяющегося в ходе реакции фенола.

Пусть $[OH]$ обозначает концентрацию гидроксильных групп, $[PhO]$ – концентрацию фенокси-групп, а скорость реакции зависит от концентрации гидроксильных и фенокси-групп в смеси. Тогда обобщённое уравнение скорости реакции будет выглядеть следующим образом (3.1):

$$\frac{-\partial[OH]}{\partial t} = \overrightarrow{k_2}[T] - \overleftarrow{k_2}[P][PhOH] \quad (3.1)$$

Так как происходит отгон фенола, $[PhOH] = 0$,

$$\frac{-\partial[OH]}{\partial t} = \overrightarrow{k_2}[T], \quad (3.2)$$

Константы равновесия реакции:

$$K_1 = \frac{[T]}{[OH][PhO]}, \quad (3.3)$$

$$K_2 = \frac{[P][PhOH]}{[T]}, \quad (3.4)$$

Комбинируя уравнения 3.2–3.4 получим:

$$\frac{-\partial[OH]}{\partial t} = K_1 \overrightarrow{k_2}[OH][PhO], \quad (3.5)$$

Так как концентрация гидроксильных групп равна концентрации фенокси-групп уравнение 3.5 будет иметь вид (3.6):

$$[\text{OH}] = [\text{PhO}]$$

$$\frac{-d[\text{OH}]}{dt} = K_1 \overline{k_2} [\text{PhO}]^2, \quad (3.6)$$

Конверсия q определяется по формуле 3.7 [137]

$$q = \frac{[\text{OH}]_0 - [\text{OH}]}{[\text{OH}]_0}, \quad (3.7)$$

где $[\text{OH}]_0$ и $[\text{OH}]$ –исходная и текущая концентрации гидроксильных групп.

Комбинируя уравнения 3.6 и 3.7, получим:

$$\frac{dq}{dt} = K_1 \overline{k_2} [\text{OH}]_0 [1 - q]^2, \quad (3.8)$$

Интегрируя уравнение 3.8 от $t=0$ до $t=t$, получим:

$$\frac{1}{[1 - q]} = 1 + K_1 \overline{k_2} [\text{OH}]_0 t, \quad (3.9)$$

Среднечисловая степень полимеризации (DP) и константа скорости реакции (K_{obs}) определяется как [137]:

$$DP = \frac{1}{[1 - q]} = \frac{[\text{OH}]_0}{[\text{OH}]}, \quad (3.10)$$

$$K_{obs} = K_1 \overline{k_2}, \quad (3.11)$$

Преобразуя уравнения 3.9–3.11 получим уравнение скорости реакции поликонденсации 4–ГБК.

$$DP = \frac{1}{[1 - q]} = 1 + K [\text{OH}]_0 t, \quad (3.12)$$

где K –константа скорости реакции моль/(л·с);

$[\text{OH}]_0$ –начальная концентрация мономера, моль/л;

q –конверсия фенолового эфира 4–ГБК.

Поликонденсацию фенолового эфира 4–ГБК проводили при различных температурах в диапазоне от 225 до 250°C с отгонкой фенола способом, описанным в экспериментальной части в разделе 2.3.1. На рисунке 3.5 представлен график зависимости среднечисловой степени полимеризации фенолового эфира 4–ГБК от времени реакции. Полученные прямые показывают, что поликонденсация фенолового эфира 4–ГБК является реакцией второго порядка при этих температурах.

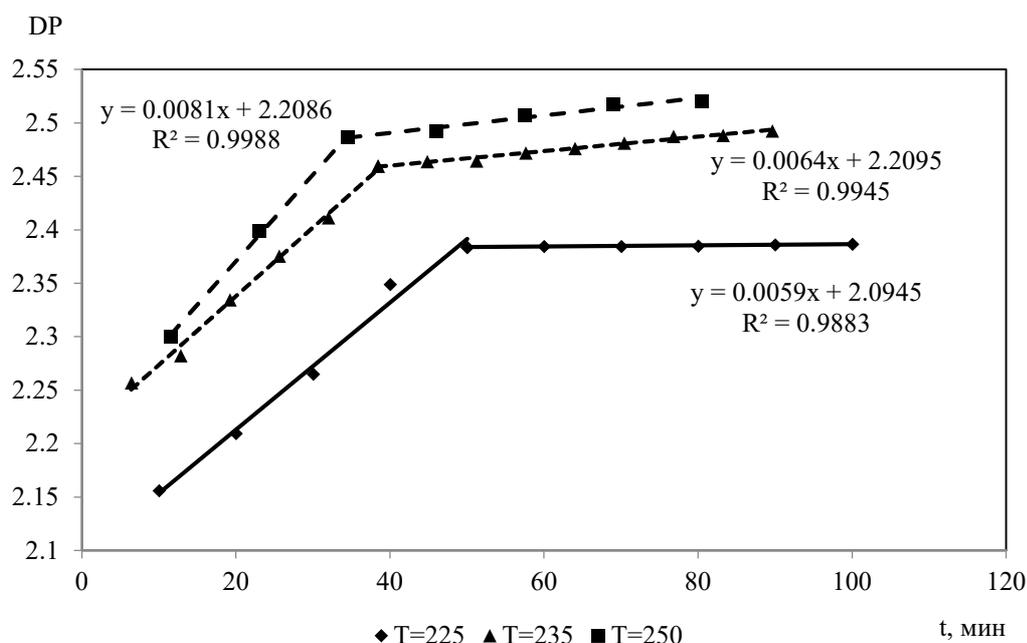


Рисунок 3.5 – График зависимости среднечисловой степени полимеризации фенилового эфира 4-ГБК от времени реакции

Через некоторое время наблюдается резкое изменение наклона прямой. С ростом степени полимеризации олигомеров происходит постепенное их осаждение из раствора в отдельную фазу, и поликонденсация протекает на поверхности образовавшихся частиц полимера, т.е. в гетерофазных условиях. [137].

Из уравнения прямой линии находим значения константы скорости реакции при двух температурах, что в свою очередь позволяет вычислить значение энергии активации, исходя из уравнения Аррениуса в интегральной форме (3.13).

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \ln A - \frac{E_a}{R}, \quad (3.13)$$

где E_a – энергия активации реакции, кДж/моль;

R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль · К);

k_1 и k_2 – константы скорости реакции при температурах T_1 и T_2 соответственно, моль/(л·с)

Энергия активации – минимальное количество энергии, которое требуется сообщить системе, чтобы произошла химическая реакция. При этом суммарная энергия веществ должна превышать среднюю энергию всех молекул на величину энергии активации. При низкой температуре большинство молекул обладают энергией меньшей, чем энергия активации, и неспособны преодолеть энергетический барьер. Таким образом скорость химической реакции напрямую зависит от энергии активации процесса: чем ниже энергия активации, тем больше скорость реакции

Величину энергии активации E_a и логарифм предэкспоненциального множителя A можно определить графически как тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс и отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат (формула 3.14).

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{E_a}{R}, \quad (3.14)$$

Для определения энергии активации построен график зависимости логарифма константы скорости реакции от обратной температуры (рисунок 3.7).

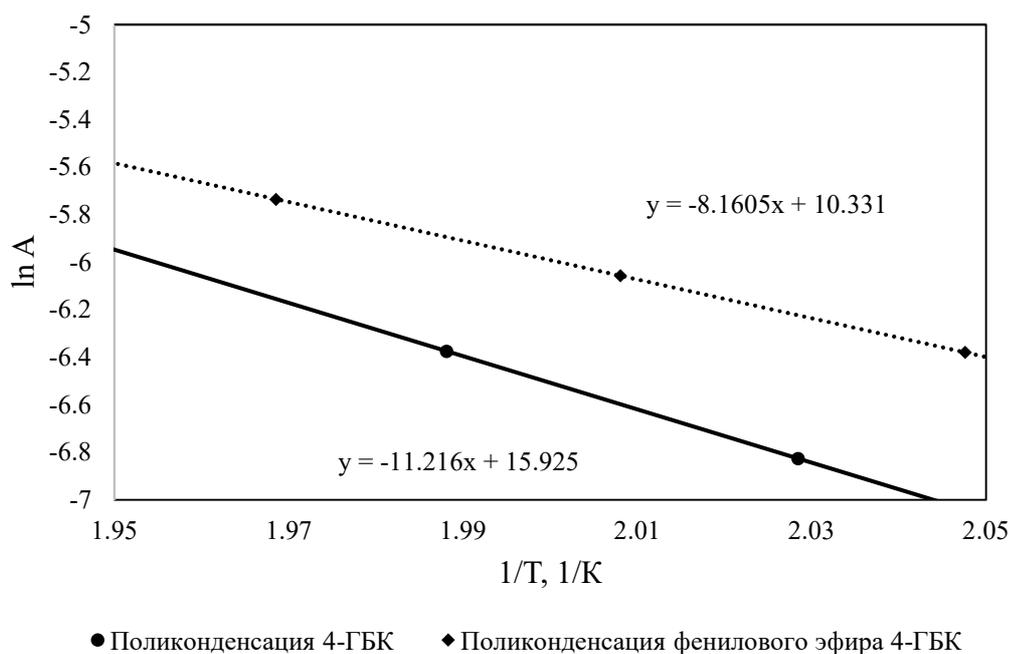


Рисунок 3.6 – График зависимости логарифма константы скорости реакции от обратной температуры

Для сравнения в таблице 3.2 приведены значения энергии активации реакции поликонденсации фенилового эфира 4-ГБК, полученного в данной работе, и энергия активации процесса поликонденсации ацетоксибензойной кислоты, исследованной Вильямсом П.А. и Мэтью Дж. [110,139].

Таблица 3.2 - Кинетические параметры реакции синтеза олигоэфиров А1 и А2

Олигоэфир	Температура, К	Константа скорости k , моль/(л·с)	Энергия активации E_a , кДж/моль	$\ln A$
А2	498	0.14	67.8	10.3
	508	0.19		
Ацетоксибензойная кислота [110]	573	0.71	61,1	9,5
Ацетоксибензойная кислота [139]	573	0.51	77,82	14,0

Показано, что полученные значения энергии активации коррелируют с литературными данными. Так как энергия активации поликонденсации фенолового эфира 4-ГБК находится в пределах значений энергии активации реакции с участием ацетоксибензойной кислоты, полученных в работах [110, 139], можно судить о том, что данные реакции проходят с примерно одинаковой скоростью при одинаковых условиях.

3.1.3 Термические свойства

Термические свойства полимерных материалов взаимосвязаны с их химической структурой. Так, термическая стабильность материала значительно повышается при наличии в полимере кратных связей, энергия которых превышает энергию С-С σ -связи. В структуре поли(п-оксибензоил)а чередуются ароматические фрагменты (sp^2 -гибридизация) и сложноэфирные группы (sp^2 -гибридизация), что позволяет ожидать высокой термической стабильности данного материала [150]. Энергия связи С=О составляет 799 кДж/моль, С=C связь характеризуется значением в 612 кДж/моль [143].

Термическая стабильность различных образцов олигоэфиров различной молекулярной массой А1 и А2 (полученных при различном времени реакции) была исследована методом термогравиметрического анализа, результаты которого приведены на рисунках 3.7-3.8. Разброс значений температуры начала термодеструкции T_0 обусловлен различной молекулярной массой образцов. Из литературных источников известно, что с ростом ММ увеличивается термостабильность [1].

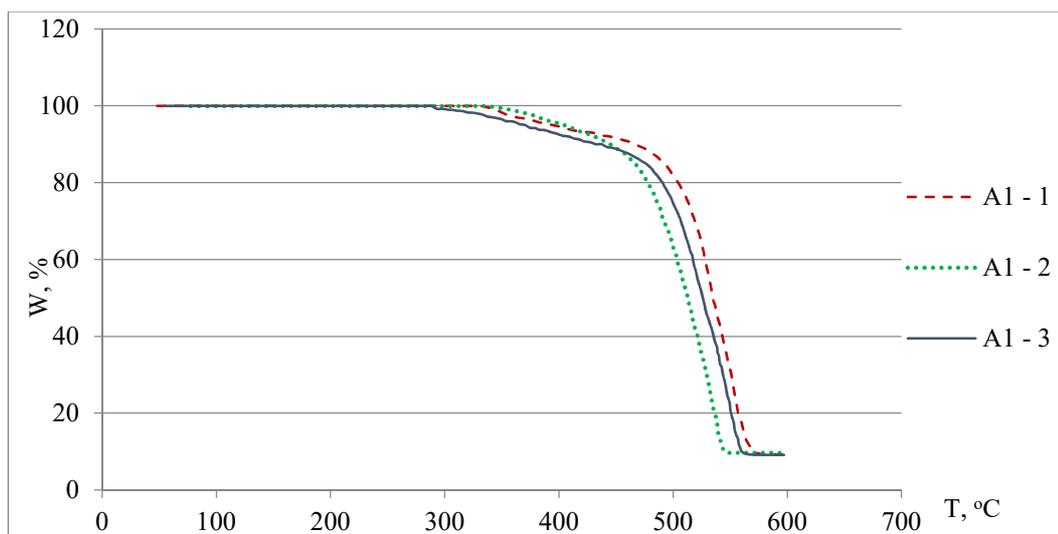


Рисунок 3.7 – Термогравиметрические кривые для серии олигоэфиров А1

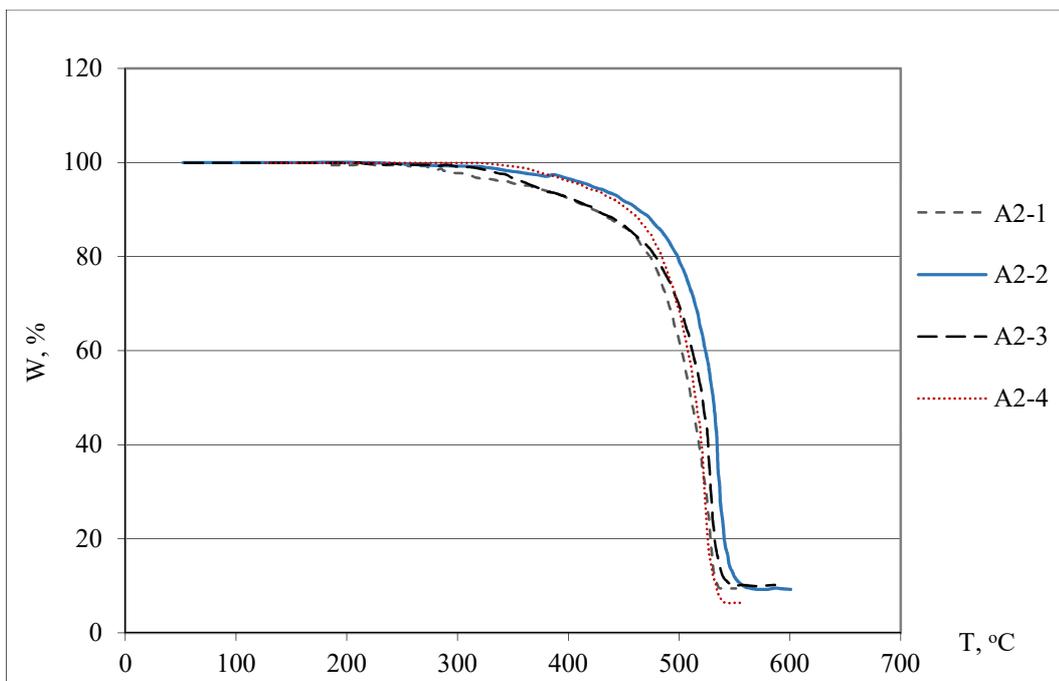


Рисунок 3.8 – Термогравиметрические (ТГ) кривые для серии олигоэфиров А2

Температура максимальной скорости потери массы T_{dm} , найденная по дифференциальным ТГ кривым (Рисунки 3.9–3.10) составила 540 и 534 °С для образцов олигоэфиров А1 и А2 соответственно.

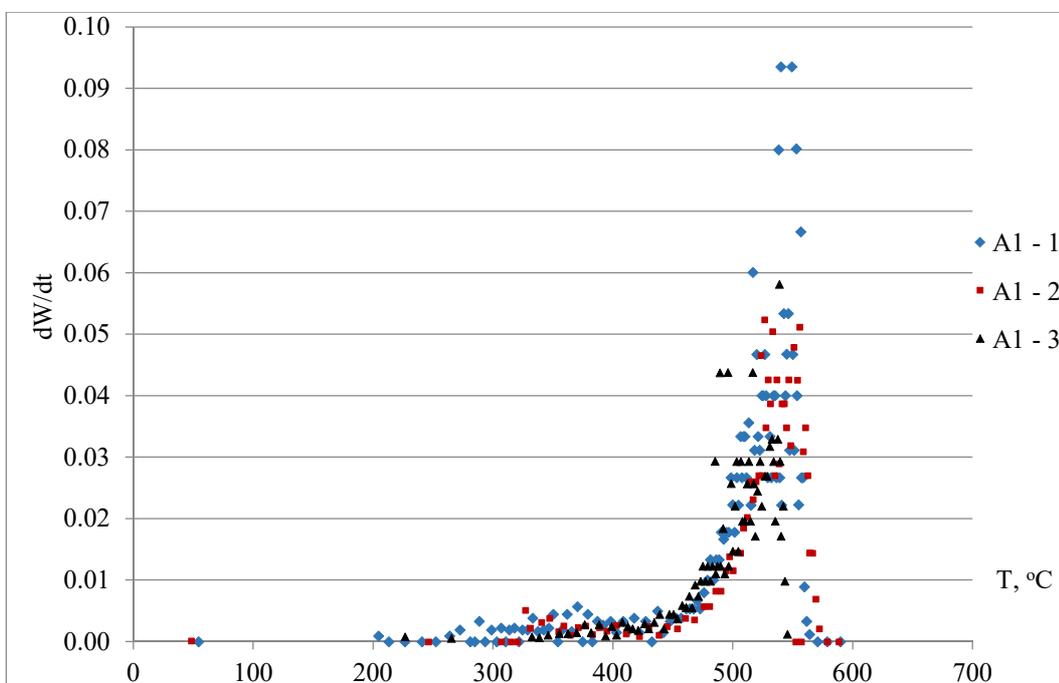


Рисунок 3.9 – Дифференциальная ТГ кривая для серии олигомеров А1

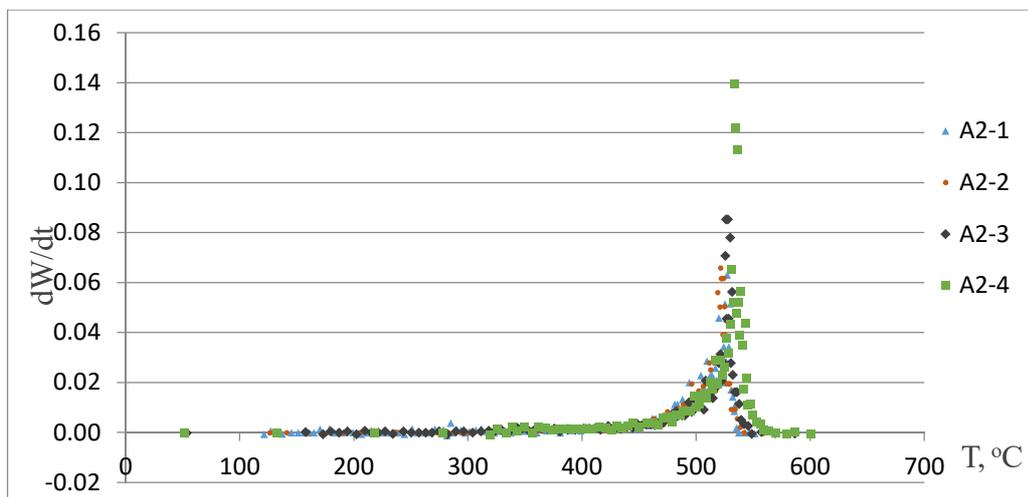


Рисунок 3.10 – Дифференциальная ТГ кривая для серии олигоэфиров А2

Энергия активации определялась по углу наклона графика зависимости $\ln[\ln(1-\alpha)^{-1}]$ от θ (Рисунки 3.11–3.12). Результаты расчетов кинетических параметров E и $\ln A$ приведены в таблице 3.4.

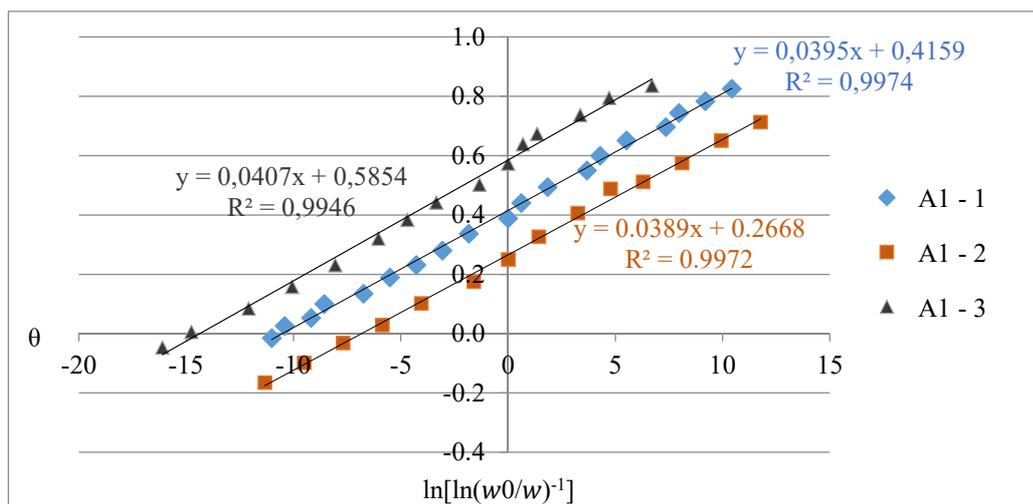


Рисунок 3.11 – График зависимости $\ln[\ln(1-\alpha)^{-1}]$ от θ для серии олигомеров А1

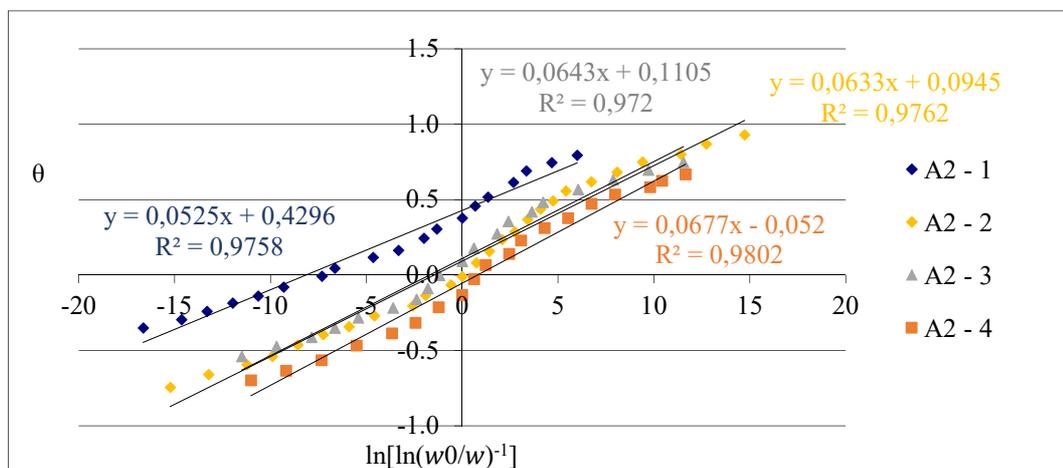


Рисунок 3.12 – График зависимости $\ln[\ln(1-\alpha)^{-1}]$ от θ для серии олигоэфиров А2

У образцов олигоэфиров А1 и А2 с увеличением молекулярной массы увеличивалась энергия активации термодеструкции E_t . Результаты ТГА всех образцов приведены в сводной таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Сводная таблица результатов ТГА

Образец	Молекулярная масса, а.е.м.	E_t , кДж/моль	T_0 , °С	T_{dm} , °С
А1-3	360	215	325	526
А1-2	720	223	328	539
А1-1	960	225	308	540
А2-4	480	280	310	527
А2-3	1080	332	318	521
А2-2	1440	341	320	528
А2-1	1800	363	336	534

Методом ТГА показано что у всех образцов наблюдается увеличение T_0 и T_{dm} с увеличением молекулярной массы образцов. Образцы олигоэфиров А2 на основе фенилового эфира 4-ГБК имеют сравнительно большие значения E_t , что говорит об их большей термостабильности.

3.1.4 Фазовые переходы

Для выявления различий фазовых переходов в олигомерах, синтезированных двумя способами, были исследованы их термограммы ДСК. Как видно на рисунке 3.13 (а), образец олигоэфира А1 при температуре 335°С претерпевает фазовый переход, сопровождающийся эндотермическим эффектом. Для олигоэфира А2, полученного на основе фенилового эфира 4-ГБК, данный переход наблюдается при температуре 354°С (рисунок 3.13 (б)).

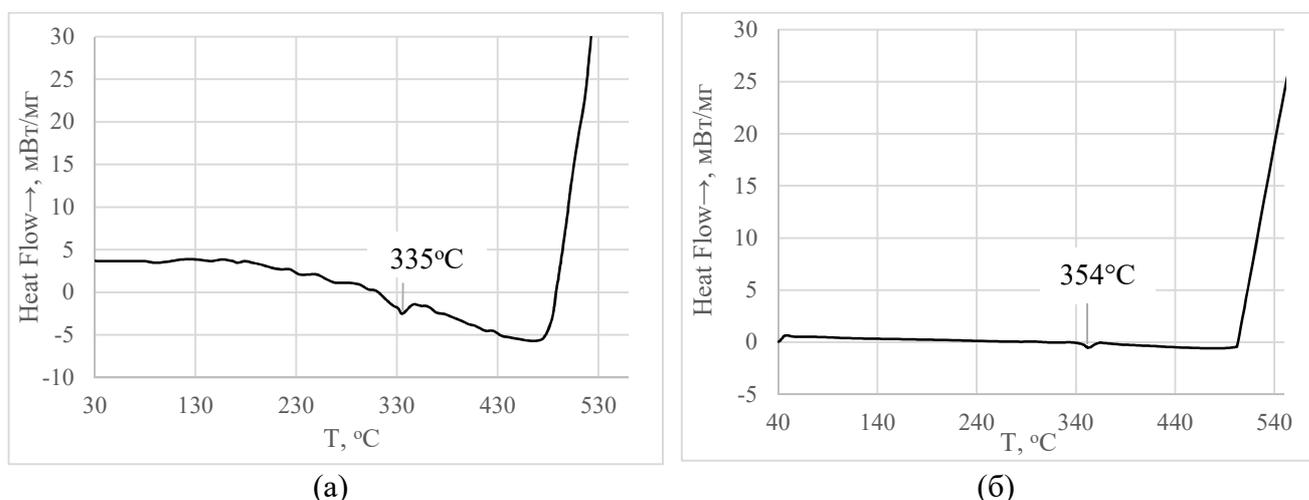


Рисунок 3.13 – Термограммы ДСК образцов олигоэфиров А1 (а) и А2 (б)

Таким образом, температура эндотермического пика на термограммах практически не зависит от способа получения олигоэфира А1 и А2, что указывает на идентичность надмолекулярной организации образцов, полученных на основе 4-ГБК и фенилового эфира 4-ГБК [151-152]. Согласно литературе [59], данный переход связан с плавлением и образованием ЖК-фазы полимера.

Ввиду высокой температуры перехода олигоэфира А2 в изотропный расплав, исследование его фазовых переходов при нагревании с помощью ПОМ затруднено. Однако образец проявил лиотропные свойства при нагревании в ДМАА начиная с 55°C [153]. Концентрация растворителя составляла 30%.

При растворении образца А2 в ДМАА было видно три фазы: кристаллическую нерастворенную часть образца, растворитель и набухшие участки олигоэфира. При дальнейшем нагревании до 55°C набухшая часть образца в растворителе стала прозрачной, но имела четкие выделенные границы с растворителем. В неполяризованном свете данный участок олигоэфира выглядел прозрачным. На рисунке 3.14 видно, что растворенная часть олигоэфира проявляет оптическую активность в поляризованном свете.

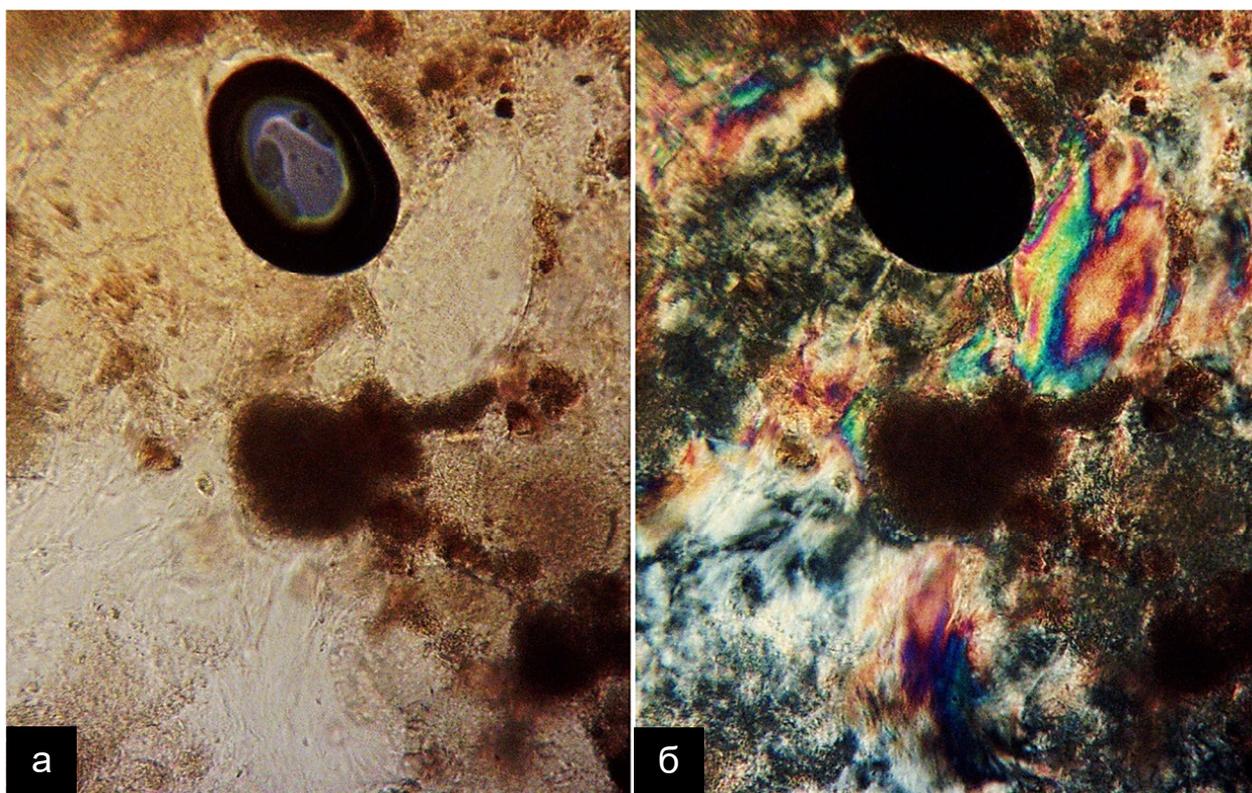


Рисунок 3.14 - Микрофотография раствора олигоэфира А2 в ДМАА в неполяризованном (а) и поляризованном свете (б), 70°C, 500х-увеличение.

В то же время можно видеть отдельно нерастворенные частицы олигомера и чистый растворитель, который в поляризованном свете проявляется темными участками. Полностью в

ДМАА при нагреве до 140°C образец А2 не растворялся. При охлаждении раствора олигоэфира в ДМАА мезофаза сохранялась.

Поскольку олигоэфир 4-ГБК является олигоэфиром с жесткой структурой, помимо ДМАА была исследована его растворимость в концентрированной (99%) серной кислоте.

Олигоэфир проявлял лиотропный полиморфизм. На картине ПОМ различались нерастворенные кристаллы олигоэфира и набухшая часть образца в кислоте (рисунок 3.15).

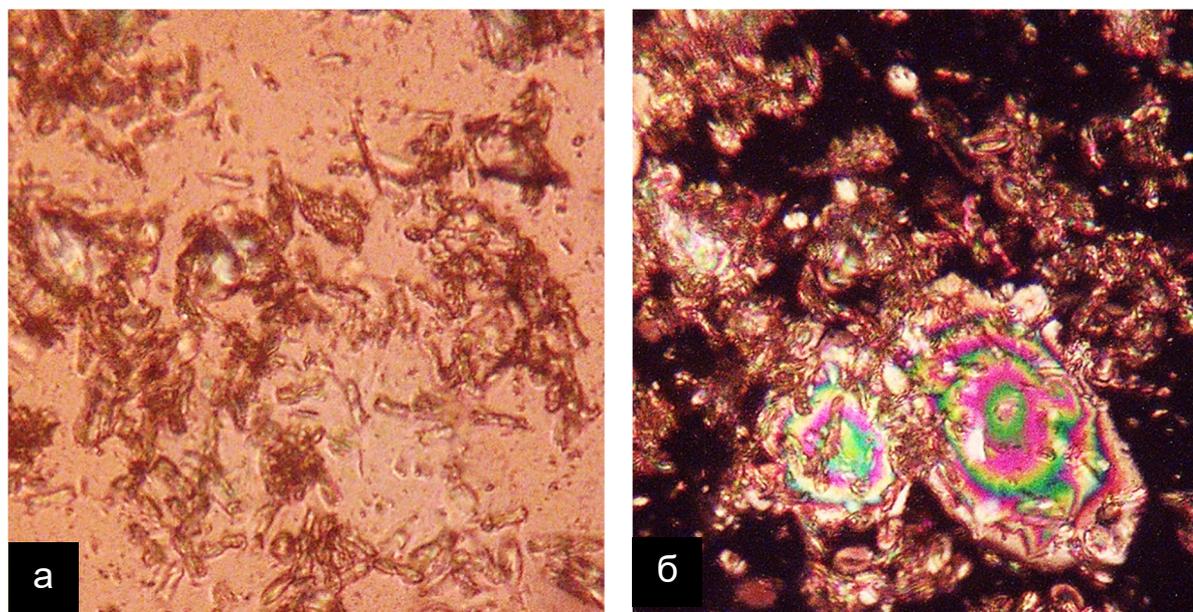


Рисунок 3.15 - Микрофотография олигоэфира А2 в растворе H_2SO_4 в неполяризованном (а) и поляризованном свете (б), 37°C, 500х-увеличение

Начиная с 25 °С и при дальнейшем нагревании фиксировалась оптическая активность набухшей части образца в растворе. В неполяризованном свете данная часть образца также как ив ДМАА выглядит прозрачной и имеет расплывчатые границы. Нагревание раствора между двух покровных стекол производилось до температуры 150°C. Олигоэфир растворился при температуре 143°C. Наличие у олигоэфира А2 растворимости в серной кислоте, сопровождающейся мезофазой, открывает возможность переработки его из раствора при более низкой температуре, чем при стандартных методах переработки, что позволит расширить области применения и увеличить разнообразие изделий.

3.1.5 Взаимосвязь фазовых переходов и структуры олигоэфиров

На рисунке 3.16 представлена рентгеновская дифрактограмма образца олигоэфира А2 на основе фенилового эфира 4-ГБК.

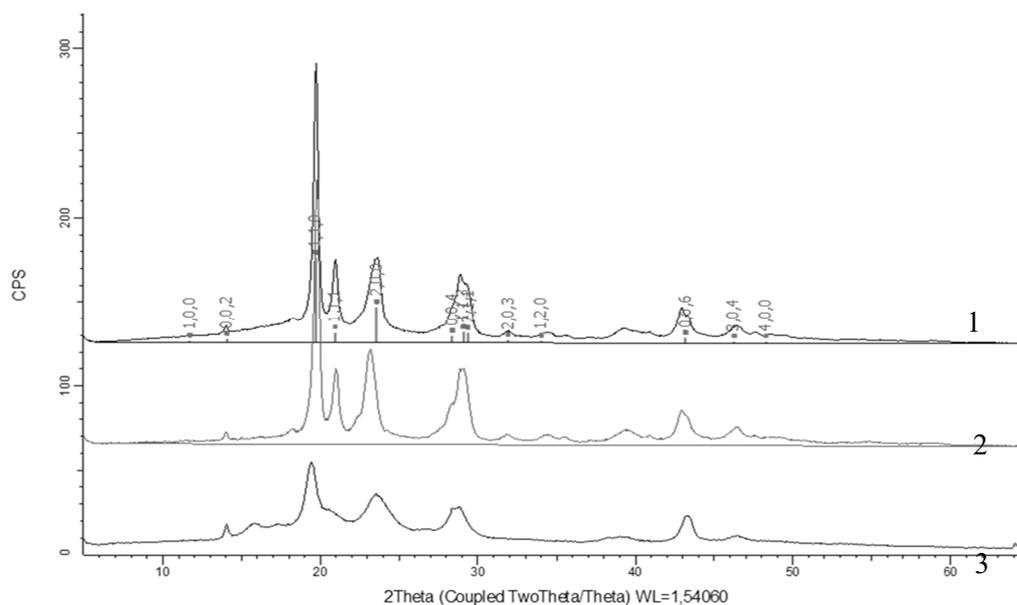


Рисунок 3.16 - Дифрактограмма олигоэфира А2 до (1) и после обработки при температурах 350°С (2) и 420°С (3)

Из литературных данных известно, что в температурном интервале 325–360°С эндотермический пик связан с обратимым переходом между двумя кристаллическими модификациями полимера. В кристалле поли(п-оксибензоил)а при комнатной температуре сосуществуют две орторомбические фазы (I и II), при нагревании выше 340°С переходящие в псевдогексагональную фазу III. Данный эффект связан со сменой ориентации макромолекул в кристалле при нагревании [59].

Схема расположения макромолекул орторомбических фаз I и II поли(п-оксибензоил)а представлена на рисунке 3.17.

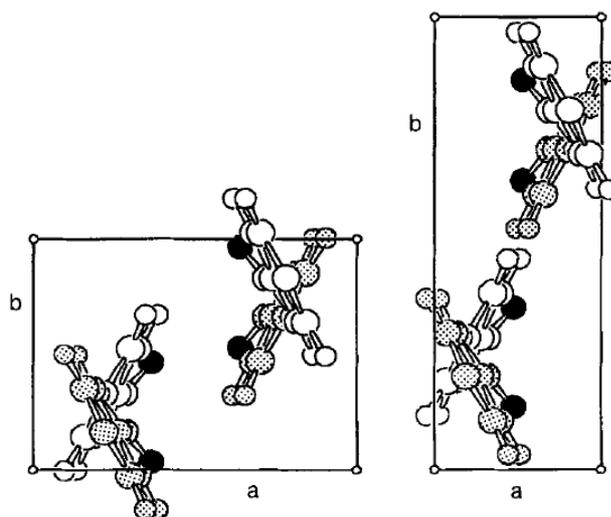


Рисунок 3.17 – Вид на кристаллографическую ячейку поли(п-оксибензоил)а вдоль оси с. Фаза I (слева) и фаза II (справа) [59]

В таблицах 3.4 и 3.5 приведены рефлексы, характерные для фаз I и II.

Таблица 3.4 – Рефлексы характерные для фазы

hkl	2θ	hkl	2θ	hkl	2θ
100	11.93	004	28.68	120	33.69
002	14.23	210	28.71	213	36.09
102	18.61	113	29.21	023	38.31
110	19.64	211	29.61	310	39.72
111	20.91	104	31.16	311	40.41
200	23.99	212	32.18	222	42.55
112	24.33	021	332.22	006	43.58

Орторомбическая фаза I характеризуется следующими параметрами кристаллографической решетки: $a=7,42\text{Å}$, $b=5,7\text{Å}$, $c=12,45\text{Å}$. Для орторомбической фазы II $a=3,83\text{Å}$, $b=11,16\text{Å}$, $c=12,56\text{Å}$. Параметр c для них практически одинаковый, различия состоят только в параметрах a и b . Фаза II преобладает в олигомерах с низкой молекулярной массой, тогда как содержание фазы I в образцах возрастает с увеличением продолжительности синтеза и температуры. [59]

Таблица 3.5 – Рефлексы характерные для фазы II

hkl	2θ	hkl	2θ
1	2	3	4
002	14.10	122	31.72
020	15.88	041	32.88
021	17.39	130	33.58
022	21.30	131	34.36
110	24.58	123	35.61
111	25.59	132	36.59
023	26.62	043	38.79
102	27.27	140	39.98
120	28.26	133	40.07
004	28.42	141	40.65
121	29.16	006	43.22

Каждый пик на рентгенограмме является отражением n -го порядка от серии плоскостей (hkl) с межплоскостным расстоянием d_{hkl} . Согласно уравнению Вульфа–Брэгга, положение d_{hkl} на дифрактограмме (угол θ) при съемке на каком-либо излучении с длиной волны λ определяется отношением 3.15:

$$2d\sin\theta = n\lambda, \quad (3.15)$$

Отсюда:

$$\frac{d}{n} = d_{hkl} = \frac{\lambda}{2\sin\theta}$$

Поскольку λ (длина волны характеристического излучения, в котором получена рентгенограмма) – величина известная, то задача определения межплоскостных расстояний сводится к нахождению углов θ для всех линий рентгенограммы.

На рентгенограмме олигоэфира А2 без термической обработки видны рефлексы, характерные для орторомбической фазы I (таблица 3.6).

Таблица 3.6 – Данные рентгенограммы образца олигоэфира А1

Номер линии	hkl	2θ	d, Å
1	100	11.9	7.43
2	002	14.1	6.27
3	102	18.4	4.82
4	110	19.6	4.52
5	111	20.9	4.25
6	200	23.5	3.78
7	004	28.4	3.14
8	113	29.2	3.05
9	211	29.5	3.02
10	120	33.8	2.65
11	006	43.2	2.09

При нагревании образца до температуры 420°C происходит переход между фазами I и II, о чем свидетельствует появление новых рефлексов при 2θ равной 15.9°, 17.4°, усиление интенсивности рефлексов при 28.4° и 43.2°, характерных для фазы II. Уменьшение интенсивности рефлексов при 2θ равной 19.6°, 20.9°, 23.5°, 29.2°, характерных для фазы I, может быть связано с процессом термодеструкции образца.

Определение размера структурных элементов.

Размер кристаллита (L) рассчитывали по формуле Шерера 2.10, вводя некоторые поправки. На дифракционной кривой, ширина линии измеряется в миллиметрах. Пусть одному угловому градусу на ленте соответствует расстояние 4 мм. В свою очередь известно, что одному радиану соответствует примерно 57,3°. Тогда для L в ангстремах получаем уравнение 3.17:

$$L = \frac{\lambda \cdot 4 \cdot 57.3}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (3.16)$$

При 2θ = 20° λ = 1,54 Å, β = 1,5096 мм (ширина самого интенсивного пика на его полувысоте).

$$L = \frac{1.54 \cdot 4 \cdot 57.3}{1.5096 \cdot \cos 10^\circ} = 237,5 \text{ Å}$$

Определение общей степени кристалличности олигоэфира А2 на основе фенилового эфира 4–ГБК проводили по формуле 2.12. Результаты вычислений приведены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Степень кристалличности образца олигоэфира А2

Образец	СК, %	СК общ, %
До термообработки	70,9	41,5
После термообработки при 350°C	83	58,7
После термообработки при 420°C	52	34,2

По данным рентгеноструктурного анализа можно сделать вывод о том, что при комнатной температуре полученный образец олигоэфира А2 имеет две кристаллические орторомбические фазы с разной ориентацией молекул относительно друг друга. При нагреве образца до 420°С происходит частичный переход из фазы I в фазу II, сопровождающийся термодеструкцией олигомера, о чем свидетельствует снижение общей степени кристалличности [154-155].

3.1.6 Физико-механические свойства

На рисунке 3.18 показаны изделия после формования из олигоэфира А2.



Рисунок 3.18 – Изделия после формования из олигоэфира А2

Основные физико-механические свойства олигоэфира А2, синтезированного на основе фенилового эфира 4-ГБК, представлены в таблице 3.8. В качестве сравнения приведены показатели для коммерчески доступных термопластов классов суперконструкционных материалов - полиэфиркетона и полиэфирэфиркетона.

Таблица 3.8 - Физико-механические свойства олигоэфира А2

Показатель	Значение		
	Олигоэфир А2	Полиэфиркетон	Полиэфирэфиркетон
Плотность, г/см ³	1,44-1,47	1,5- 1,6	1,4-1,5
Рабочая температура эксплуатации, °С	до +300	-70-+ 260	-20 - +250
Модуль упругости при изгибе, ГПа	> 12	6-8	9,7
Прочность при растяжении, МПа	140	100 - 150	156
Относительное удлинение, %	8	-	3
Температура стеклования, °С	-	150-160 (далее потеря формы)	142-143
Стойкость к агрессивным средам, рН=2	стойк	стойк	стойк

Согласно результатам испытаний, олигоэфир А2 проявляет высокие прочностные показатели такие как модуль упругости при изгибе и прочность при растяжении, не уступающие полиэфиркетонам и полиэфирэфиркетонам. В виду того, что образцы содержат реакционноспособные концевые группы термообработка образцов во время переработки в изделия, сопровождается постполиконденсацией. В связи с тем, даже в условиях не полного синтеза олигоэфиров, они обладают хорошими эксплуатационными характеристиками.

Благодаря комплексу свойств олигоэфиры на основе 4-ГБК могут применяться для изготовления высоконагруженных деталей, контактирующих с нагретыми элементами, например, в двигателях летательных аппаратов, в химической промышленности, авиакосмической промышленности, изготовления прецизионных изделий, подшипников скольжения и т.д.

Использование 4-ГБК в качестве исходного мономера для синтеза полиэфиров и введение п-оксибензоатных звеньев в основную цепь полиэфиров повышает жесткость цепи макромолекулы, тем самым обеспечивая высокие прочностные и термические свойства.

3.1.7 Выводы

Установлено, что у образцов олигоэфиров в синтезах которых участвовал фенол (А2) наблюдаются сравнительно большие выходы, высокие значения молекулярной массы, энергии активации термодеструкции относительно образцов олигоэфиров, полученных без участия в реакции фенола (А1). Эти данные свидетельствуют о том, что наличие фенола в реакционной системе повышает реакционную способность исходных мономеров и не дает прохождению побочных реакций декарбоксилирования. По результатам анализа данных оценки кинетики можно сделать вывод, что для поликонденсации фенилового эфира 4-ГБК энергия активации ниже (67,8 кДж/моль), по сравнению с поликонденсацией 4-ГБК (93,3 кДж/моль). Совокупность физико-механических свойств и сравнение их с промышленно доступными полимерами позволяет судить о том, что олигоэфиры А1 и А2 могут найти применение в качестве суперконструкционного термостойкого материала.

3.2 Олигоэфиры на основе 4-гидроксибензойной кислоты в сочетании с терефталевой кислотой и 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропаном, изофталевой кислотой и гидрохиноном

Существует несколько подходов для улучшения технологичности ЖК-полимеров. Первый заключается в нарушении регулярности цепей за счет встраивания в основную цепь гибких фрагментов, увеличивающих подвижность цепи, или снижении межмолекулярного взаимодействия между полярными связующими группами. Другой метод заключается в

отклонении формы макромолекул от линейной и создании изгибов в основной цепи. [156]. При синтезе олигоэфиров Б1 и Б2 оптимально подобрано сочетание мезогенов и гибких спейсеров для реализации в олигоэфирах жидкокристаллического состояния. [157]

На рисунке 3.19 и 3.20 представлены структуры олигоэфиров Б1 и Б2, соответственно.

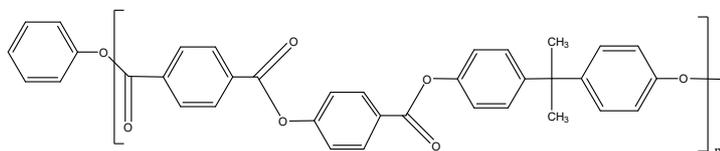


Рисунок 3.19 – Структура олигоэфира Б1

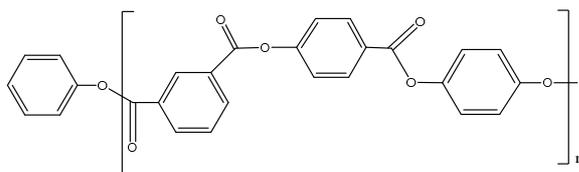


Рисунок 3.20 – Структура олигоэфира Б2

3.2.1 Структура олигоэфиров

На рисунках 3.21 и 3.22 Представлены ИК-спектры образцов Б1 и Б2, полосы поглощения, указаны в таблицах 3.9 и 3.10.

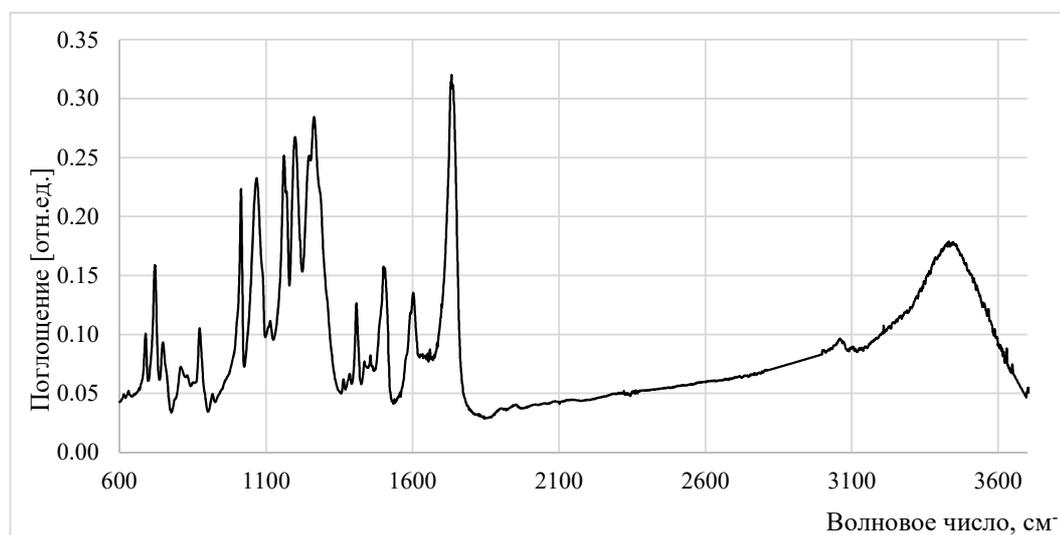


Рисунок 3.21 - ИК-спектр образца Б1

В спектре олигоэфира Б1 присутствуют полосы поглощения 1280 и 1407 см^{-1} , указывающие на колебания связанных –ОН групп, а также, внутри- и межмолекулярных водородных связей R-O(-H) 3429. ИК-спектр образца Б1 подтверждает образование сложного ароматического эфира.

Для олигоэфира Б1 видно смещение полосы поглощения, соответствующей валентным колебаниям C=O связи, в область более низких частот 1732 см^{-1} , что свидетельствует об

образовании сложного ароматического эфира. Валентным колебаниям сложноэфирной группы С-О-С соответствуют полосы 1264 и 1159 см⁻¹.

О присутствии 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропана в структуре олигоэфиров можно судить по пику частотой 1202 см⁻¹, который соответствуют деформационным колебаниям С(СН₃) связи.

Валентным колебаниям ν Ar C-C ароматического кольца соответствуют пики средней интенсивности частотой 1502 и 1602 см⁻¹. Плоскостные деформационные колебания 1,4-замещенного ароматического кольца Ar C-H проявляются в полосах 1014, 1069, 1115, 931 см⁻¹, а внеплоскостные деформационные колебания Ar C-H в полосах 808, 870, 721, 745, 687 см⁻¹. Пик малой интенсивности в области 3061 см⁻¹ относится к валентным колебаниям водорода ν Ar C-H ароматического кольца.

Таблица 3.9 - Характеристические типы колебаний для образца Б1

Тип колебания	Волновое число, см ⁻¹
1	2
ν C=O	1732
ν C-O-C	1264, 1159
ν Ar C-C	1502, 1602
ν Ar C-H	3061
Плоскостные деформационные колебания Ar C-H 1,4 замещ.	1014, 1069, 1115, 931
Внеплоскостные деформационные колебания Ar C-H 1,4 замещ.	808, 870, 721, 745, 687
δ C(CH ₃) ₂	1202
δ R-OH	1280, 1407
Внутри- и межмолекулярные R-O(-H)	3429

Для терефталевой кислоты и 4-ГБК кислоты из-за наличия в их структуре карбоксильной группы характерны полосы поглощения, соответствующие колебаниям С=О связи частотой 1673 см⁻¹ и 1670 см⁻¹ соответственно. На ИК-спектре терефталевой кислоты в области 3300-2500 см⁻¹ присутствует полоса поглощения, соответствующая колебаниям связанных групп –ОН. В спектрах 4-ГБК кислоты, фенола и 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропана в области 3400-3200 см⁻¹ имеются полосы поглощения, отвечающие колебаниям внутри- и межмолекулярных Н-связей гидроксильной группы. О наличии метильных –СН₃ групп в структуре мономера 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропана свидетельствуют полоса поглощения на ИК-спектрах частотой 1450 см⁻¹ соответственно, указывающая на деформационные колебания –СН₃ группы.

На спектре олигоэфира Б2 также происходит смещение полосы, соответствующей валентным колебаниям С=О связи, в область более низких частот 1732 см⁻¹. Это говорит об исчезновении карбоксильной группы СООН в составе кислоты и образовании сложноэфирной группы. Присутствуют характеристические полосы поглощения частотой 1234, 1159 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям С-О-С связи в сложных эфирах, что еще раз подтверждает образование сложного эфира.

В спектре поглощения изофталевой кислоты присутствует пик частотой 1685 см^{-1} , соответствующий валентным колебаниям карбонильной группы в ароматических кислотах. Такая же полоса поглощения частотой 1670 см^{-1} видна и в ИК-спектре 4-ГБК. Характерными для изофталевой кислоты являются полосы поглощения частотой 1162 см^{-1} , 1099 , 1076 , 1000 , 873 , 783 , 724 , 689 см^{-1} , которые указывают на плоскостные и внеплоскостные деформационные колебания С-Н связи в 1,3-замещенном ароматическом кольце. А также, полосы поглощения в области $3300\text{-}2500\text{ см}^{-1}$, отвечающие колебаниям связанной группы ОН. Гидроксильные группы присутствуют и в структурах мономеров: 4-ГБК, фенол и гидрохинона. В связи с этим в спектрах данных соединений имеются полосы поглощения в области $3400\text{-}3200\text{ см}^{-1}$, соответствующие валентным колебаниям О-Н (внутри- и межмолекулярные Н-связи).

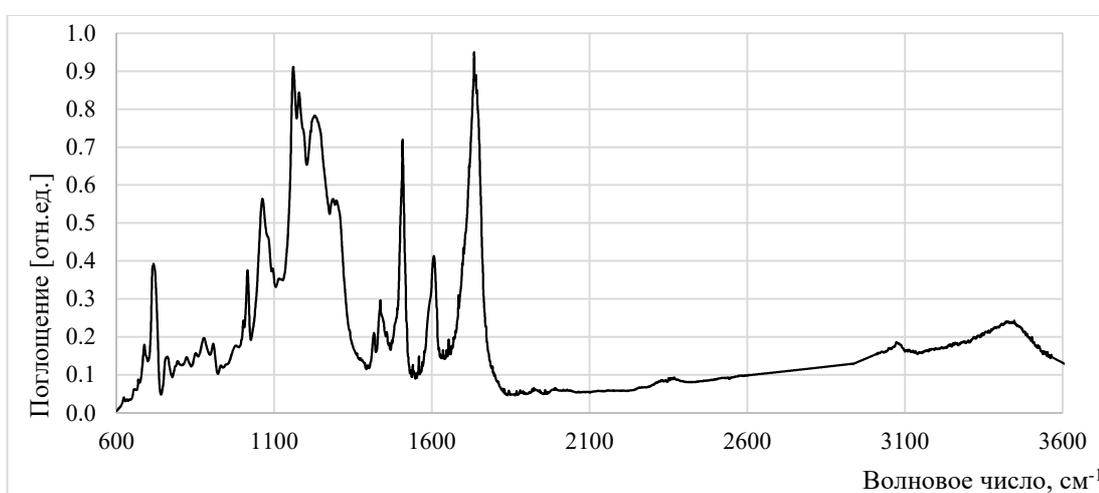


Рисунок 3.22 - ИК-спектр образца Б2

Характеристические полосы поглощения частотой 1175 и 689 см^{-1} , соответствующие плоскостным внеплоскостным деформационным колебаниям С-Н связи в 1,3-замещенном ароматическом кольце, свидетельствуют о нелинейной (угловой) структуре макромолекул олигомера. Плоскостные деформационные колебания 1,4-замещенного ароматического кольца Ar С-Н, которое также присутствует в структуре олигоэфира Б2, проявляются в полосах 1013 , 1060 , 907 см^{-1} , а внеплоскостные деформационные колебания Ar С-Н в полосах 883 , 719 , 765 см^{-1} . Пик малой интенсивности в области 3075 см^{-1} относится к валентным колебаниям водорода v Ar С-Н ароматического кольца.

В спектре олигоэфира Б2 присутствуют полосы поглощения 1300 , 1418 и 1436 см^{-1} , указывающие на колебания связанных -ОН групп, а также, внутри- и межмолекулярных водородных связей R-O(-H) 3448 . ИК-спектр образца Б1 подтверждает образование сложного ароматического эфира.

Таблица 3.10 - Характеристические типы колебаний для образца Б2

Тип колебания	Волновое число, см ⁻¹
ν C=O	1733
ν C-O-C	1234, 1159
ν Ar C-C	1506, 1604
ν Ar C-H	3075
Плоскостные деформационные колебания Ar C-H 1,4 замещ.	1013, 1060, 907
Внеплоскостные деформационные колебания Ar C-H 1,4 замещ.	883, 719, 765
Плоскостные деформационные колебания Ar C-H 1,3 замещ.	1175
Внеплоскостные деформационные колебания Ar C-H 1,3 замещ.	689
δ R-OH	1300, 1418, 1436
Внутри- и межмолекулярные R-O(-H)	3448

На рисунках 3.23 и 3.25 показаны формулы олигоэфиров с буквенным обозначением протонов, а на рисунках 3.24 и 3.26 представлены ЯМР-спектры олигоэфира Б1 и Б2 соответственно.

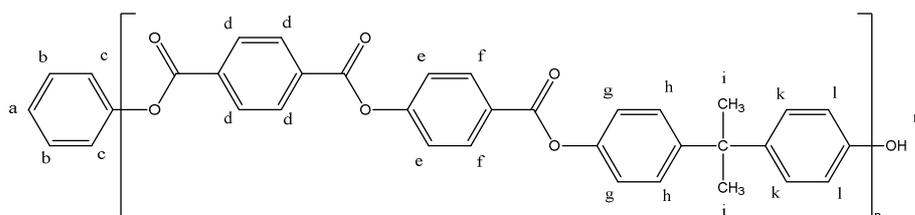


Рисунок 3.23 – Формула олигоэфира Б1 с буквенным обозначением протонов

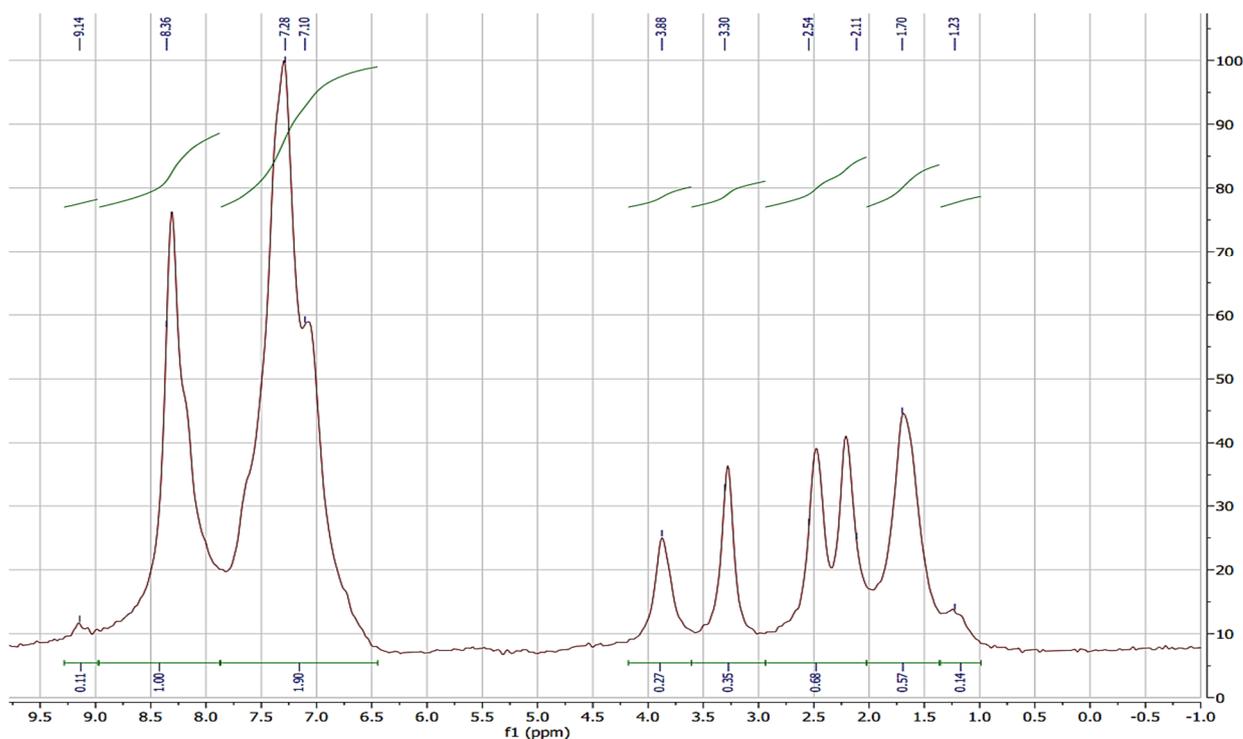


Рисунок 3.24 – ЯМР спектр олигоэфира Б1

На ЯМР-спектре образца олигоэфира Б1 синглет умеренной интенсивности E(s) - 10.73 ppm указывает на NH-группу (a) в составе амидной. Синглет D(s) средней интенсивности 9.51 ppm указывает на сигнал концевой –ОН группы (n).

Протоны метильной группы (h) дают синглет A(s) в зоне сильного магнитного поля со значением химического сдвига 1.70 ppm.

Из-за близости химических сдвигов бензольных колец симметрия мультиплетов нарушена. Несколько сигналов сливаются в мультиплеты и остаются неразрешенными. В связи с этим нет возможности идентифицировать некоторые сигналы по отдельности.

Протоны d, e, f имеют наибольшее значение химического сдвига, в связи с близостью карбонильной группы, оказывающей дезэкранирующее влияние на протоны соседей, сигналы сливаются в синглете со значением химического сдвига 8.36 ppm. Более удаленные от карбонильной группы протоны d,g,h,k,l проявляются синглетом при 7.58 ppm. Методом концевых групп, используя формулу 2.14, можно оценить примерное значение молекулярной массы олигоэфира Б2 по соотношению сигналов протонов метильной группы к протонам бензольных колец олигоэфира Б1:

$$DP = \frac{6 \cdot 2,9}{14 \cdot 0,57} = 2,18$$

$$M_n = M \cdot DP = 478 \cdot 2,18 = 1042 \text{ а.е.м.}$$

По найденной молекулярной массе олигоэфира можно сделать вывод о том, что олигоэфир Б1 имеет олигомерную природу.

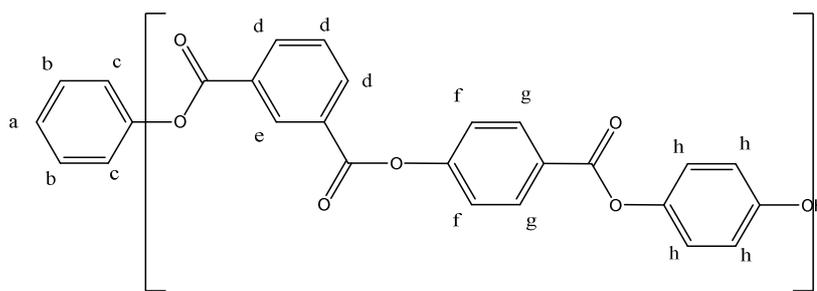


Рисунок 3.25 – Формула олигоэфира Б2 с буквенным обозначением протонов

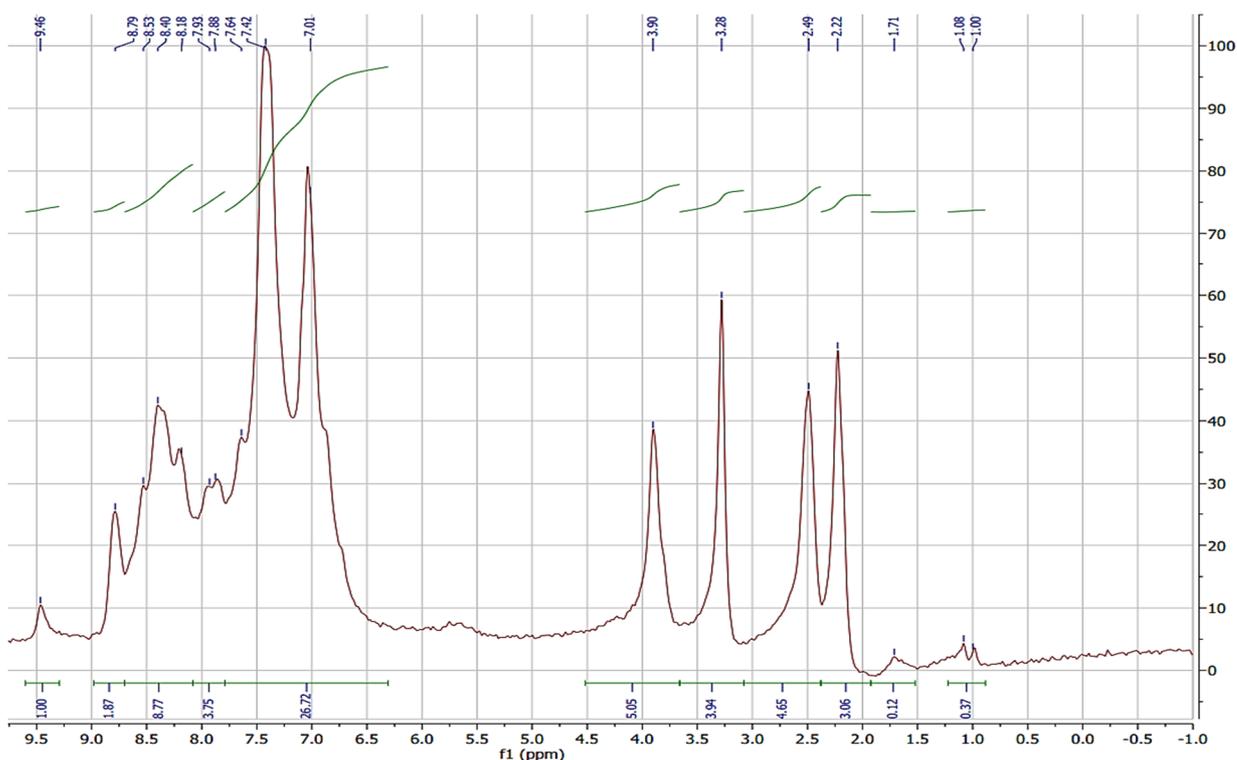


Рисунок 3.26 – ЯМР спектр олигоэфира Б2

В олигоэфире Б2 протон е, расположенный между двумя карбоксильными группами в остатке изофталевой кислоты, испытывает наибольшее дезэкранирующее воздействие со стороны заместителей, поэтому его сигнал обнаруживается при 8.79 ppm. Мультиплеты в диапазоне 8.53-8.18 ppm относятся к протонам d, f и g, сигнал при 7.93-7.01 ppm соответствует протонам в составе п-фенилена h.

Протоны в составе концевой гидроксильной группы i проявляются в виде малоинтенсивного сигнала 9.46 ppm. Наличие этого сигнала позволило оценить примерное значение молекулярной массы олигоэфира Б2, используя формулу 2.14 по соотношению к протонам бензольных колец, входящих в состав олигоэфира Б2:

$$DP = \frac{1 \cdot 41,11}{1 \cdot 12} = 3,4$$

$$M_n = M \cdot DP = 380 \cdot 3,4 = 1300 \text{ а.е.м.}$$

По найденной молекулярной массе олигоэфира Б2 можно отнести к олигомерам.

3.2.2 Термические свойства

На рисунке 3.27 приведены термогравиметрические кривые для олигоэфиров Б1 и Б2

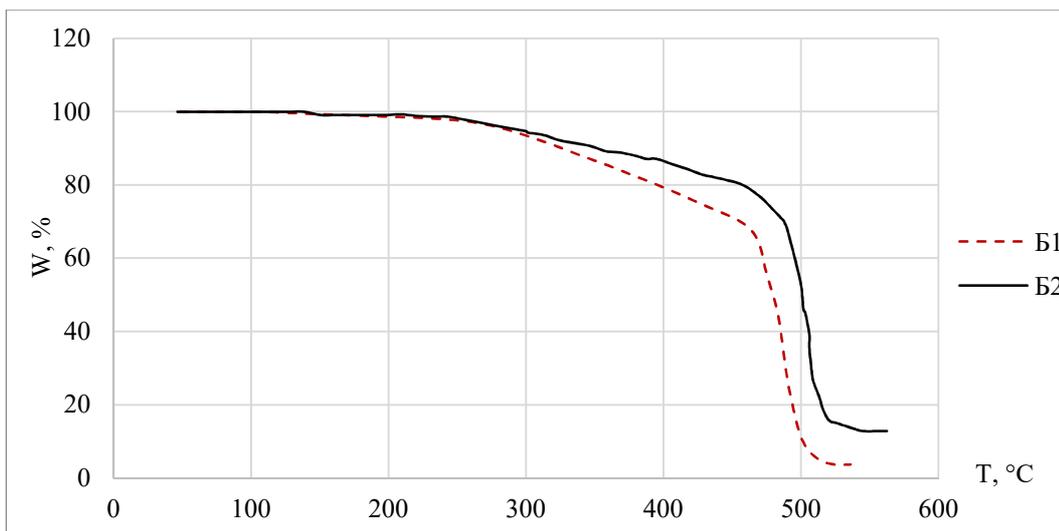


Рисунок 3.27 - Термогравиметрическая кривая образцов олигоэфиров Б1 и Б2

Для олигоэфиров Б1 и Б2 температура, при которой потеря массы составила 10%, составила 360 и 315 °С соответственно. Температура максимальной скорости термодеструкции для данных образцов составила для образца Б1 485 и 505 °С у Б2. Согласно справочным данным, термическая стойкость полимеров, содержащих в основной цепи только кратные связи и связи С-гетероатом, выше, чем у полимеров, содержащих С-С одинарные связи. В данной работе С-С связи присутствуют в составе олигоэфира Б1, хотя его термостабильность оказалась выше, чем у олигоэфира Б2, что вероятнее всего связано с различиями в молекулярной массе образцов. Известно, что увеличение содержания концевых групп, первыми вступающих в реакцию термодеструкции, снижает термостабильность образцов [2, 3].

Были построены кривые дифференциального термогравиметрического анализа (рисунок 3.28), температура точки минимума на которых принималась за T_m .

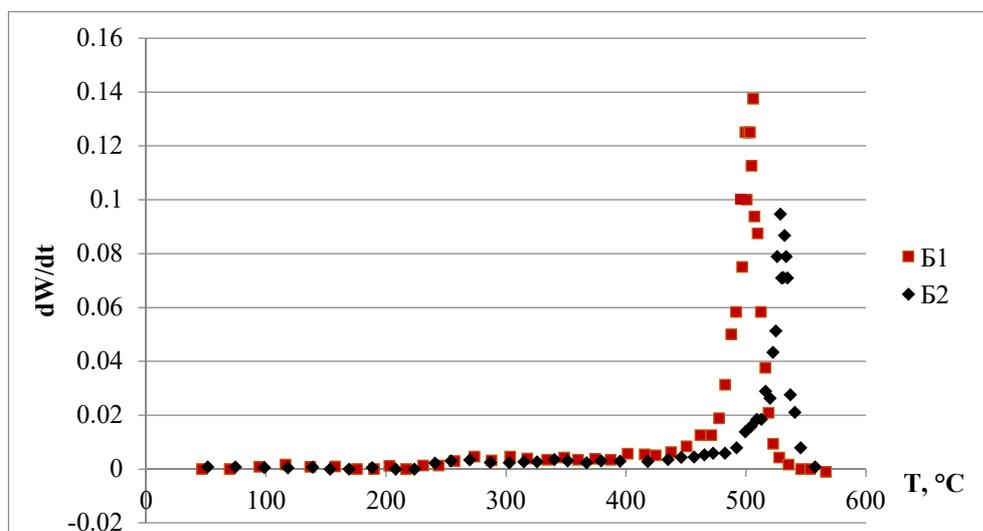


Рисунок 3.28 - Дифференциальные ТГ кривые для олигоэфиров Б1 и Б2

Для полученных соединений энергия активации определялась по углу наклона графика зависимости $\ln \left[\ln \left(\frac{w_0}{w} \right)^{-1} \right]$ от θ (рисунки 3.29-3.30).

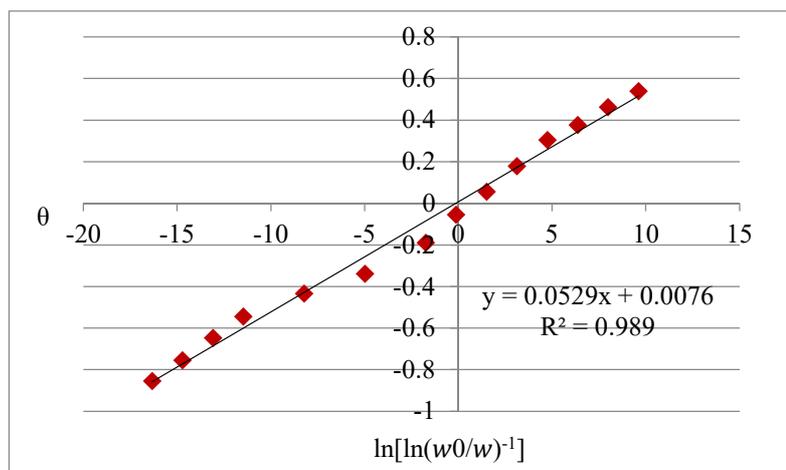


Рисунок 3.29 - График зависимости $\ln \left[\ln \left(\frac{w_0}{w} \right)^{-1} \right]$ от θ для олигоэфира Б1

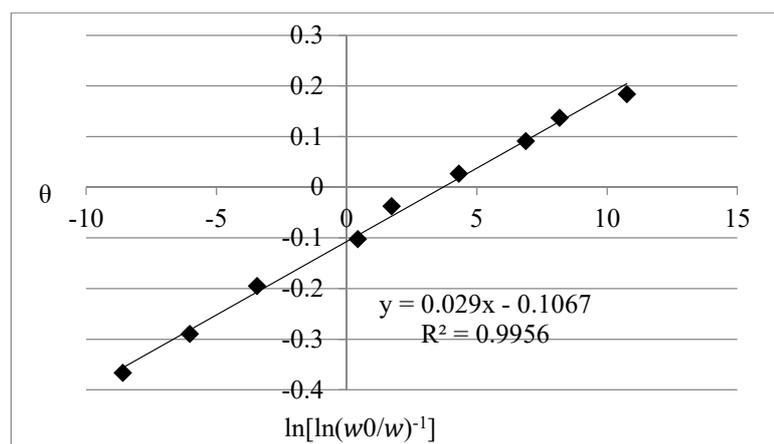


Рисунок 3.30 - График зависимости $\ln \left[\ln \left(\frac{w_0}{w} \right)^{-1} \right]$ от θ для олигоэфира Б2

Энергия активации термодеструкции олигоэфира Б1 равна 223 кДж/моль, что сопоставимо со значениями E_a промышленных марок ЖК полимеров с высокой молекулярной массой, например, с полиэфирами марки Vectra A950 и Xudar SRT-900, у которых E_a равна 232,04 и 283.92 кДж/моль соответственно [131, 132], несмотря на олигомерную природу образца олигоэфира Б1. Для олигоэфира Б2 наблюдается несколько отличная картина. Для него E_a равна 158 кДж/моль, что характерно для олигомерных продуктов.

3.2.3 Фазовые переходы

На рисунке 3.31 изображена термограмма ДСК образца олигоэфира Б1.

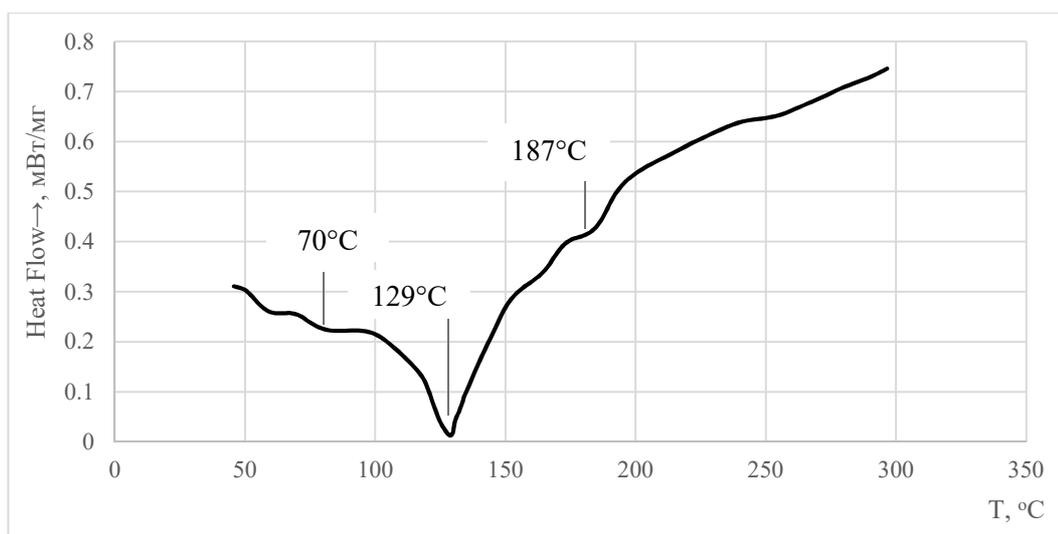


Рисунок 3.31 - Термограмма ДСК олигоэфира Б1

Для образца олигоэфира Б1 при температуре 70°C наблюдалось расстекловывание аморфной фазы олигомера с дальнейшим подплавлением кристаллической фазы и образованием мезофазы при $T=129^{\circ}\text{C}$ (рисунок 3.32). Далее на термограмме виден эндотик при температуре 187°C, соответствующий температуре плавления, выше которой олигомер переходит в изотропный расплав. При дальнейшем нагреве при температуре 345 °C начинается термическая деструкция олигоэфира Б1, что так же подтверждается данными ТГА (рисунок 3.27).

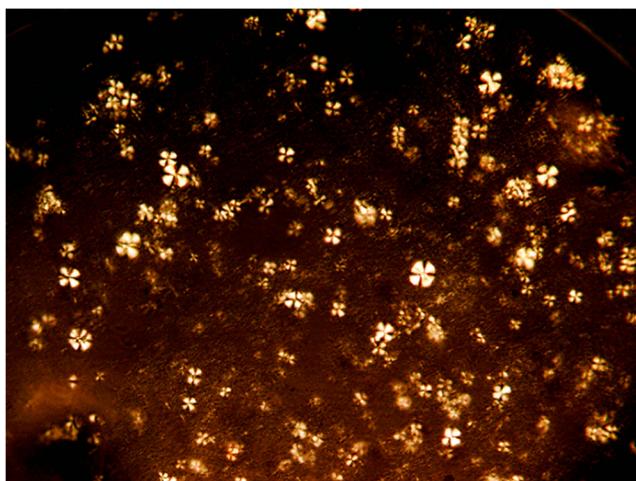


Рисунок 3.32 – Микрофотография олигоэфира Б1 в поляризованном свете, $T=130^{\circ}\text{C}$, 500-кратное увеличение

С помощью поляризационной микроскопии (ПОМ) были сделаны снимки олигоэфира Б1 (рисунок 3.32), а также зафиксированы температуры переходов кристалл-мезофаза и мезофаза-изотропный расплав. Картина ПОМ подтверждает данные ДСК: при медленном нагреве 5°C/мин образца олигоэфира Б1 при достижении температуры 105°C было замечено подплавление части образца и оптическая активность данных участков в поляризованном свете. При температуре 130°C зафиксировано образование сферолитов (рисунок 3.32). Данные структуры,

напоминающие «мальтийский крест», подтверждают образование мезофазы. При дальнейшем нагревании до 187°C все структуры расплавились, оптическая активность прекратилась, в неполяризованном свете был виден гомогенный расплав. При охлаждении расплава олигоэфира Б1 мезофаза не проявлялась, что говорит об одностороннем процессе формирования ЖК в олигоэфире Б1 [153]. На рисунке 3.33 изображена термограмма ДСК образца олигоэфира Б2.

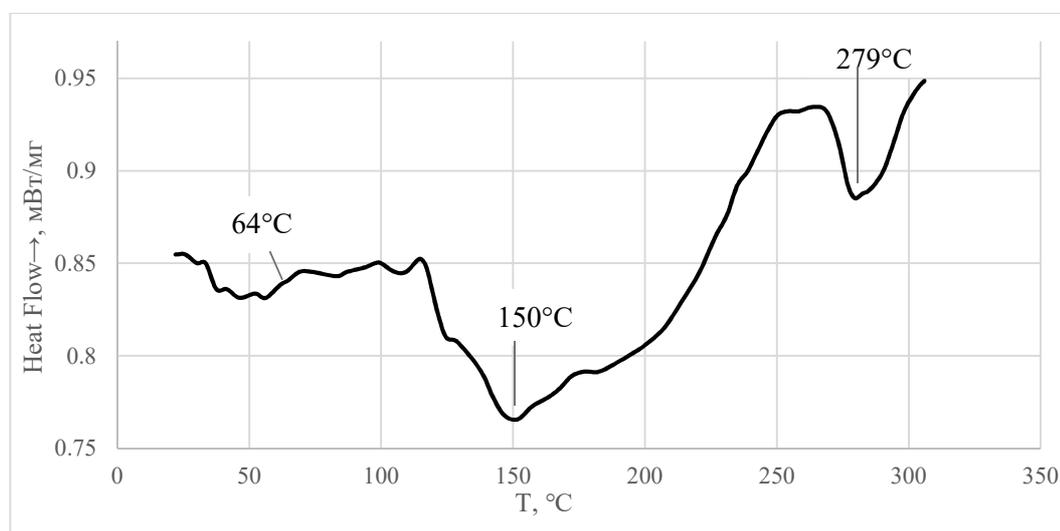


Рисунок 3.33 - Термограмма ДСК олигоэфира Б2

На кривой ДСК олигоэфира Б2 (рисунок. 3.34) первый фазовый переход, связанный с расстекловыванием аморфной части образца, проявляется при температуре 64°C. Второй переход начинается при температуре 124°C, соответствующий образованию ЖК фазы, что подтверждается эндопиком с максимумом при $T=150$ °C. Эндопик при $T=279$ °C объясняется переходом образца в изотропный расплав.

Данные поляризационной микроскопии образца Б2 (рисунок 3.34) также подтверждают фазовые переходы на термограмме ДСК.

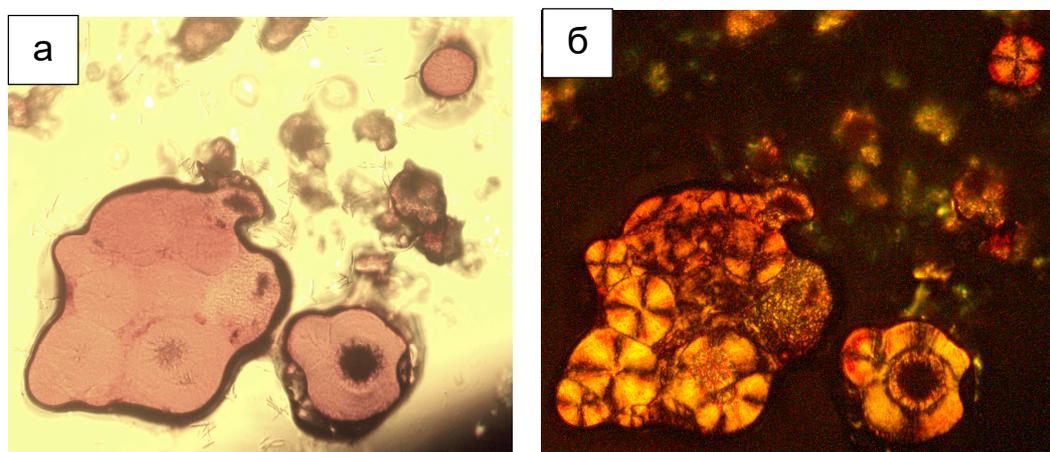


Рисунок 3.34 – Олигоэфир Б2 в неполяризованном (а) поляризованном (б) свете, $T=150$ °C, 500-кратное увеличение

При температуре 124°C происходит подплавление образца олигоэфира. Максимальное двулучепреломление подплавленного образца происходит при 150°C, также фиксируются структуры сферолитов в расплаве.

Мезофаза сохраняет неизменность вплоть до 250°C, после этого происходит медленное уменьшение оптической активности подплавленных участков, после чего уже после 270°C расплав становится изотропным и невидимым в поляризованном свете [158-161]. Также, как в случае с олигоэфиром Б1 мезофаза олигоэфира Б2 реализуется только при первичном нагревании, и, после изотропизации расплава, не возвращается при охлаждении.

Было предположено, что образцы олигоэфиров могут проявлять амфотропные ЖК свойства [162,163]. Действительно, образцы Б1 и Б2 проявляли лиотропный полиморфизм в ДМАА и ДМСО [153]. Образец олигоэфиров растворяли в растворах ДМАА и ДМСО в концентрациях растворителя от 15 до 35%. Максимально интенсивное двулучепреломление и оптимальное распределение образца в растворе было при концентрациях растворителя 20% (для Б1 в ДМАА) и 25% (для Б2 в ДМСО).

На рисунке 3.35 представлена микрофотография олигоэфира Б1 в растворе ДМАА в неполяризованном и поляризованном свете.

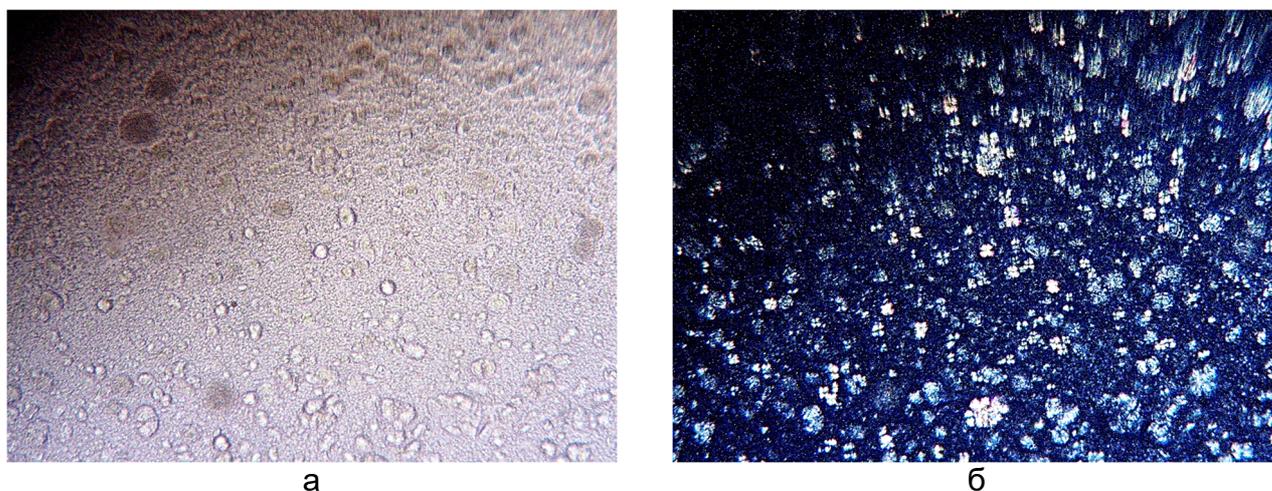


Рисунок 3.35 - Микрофотография олигоэфира Б1 в растворе ДМАА в неполяризованном (а) и поляризованном свете (б), 26°C, 500х-увеличение.

С помощью поляризационного микроскопа были зафиксированы сферолиты кольцевого и радиального типа, которые образовывались при комнатной температуре (25 °C) при смешении порошка олигоэфира и растворителя. При нагревании раствора до 74°C происходит изотропизация раствора.

На рисунке 3.35 а в неполяризованном свете видно, что данные сферолиты имеют нечеткие оплывшие границы и напоминают вязкие капли, окруженные растворителем. Данное

обстоятельство позволяет предположить, что данная структура является промежуточной между кристаллическим твердым веществом и изотропным раствором.

Можно сделать вывод, что растворитель снижает температуру плавления олигоэфира со 187 °С до 74°С, а также температурный интервал существования мезофазы до: 25-74°С.

Олигоэфир Б2 также показывал лиотропный полиморфизм в растворе ДМСО (рисунок 3.36). При переходе в раствор фиксировались сферолиты смешанного строения (кольцевой центр и радиальная периферия).

Существование оптической активности фиксировалось с 25 до 55°С, далее происходила изотропизация раствора. Также, было замечено, что взаимодействие Б1 с ДМАА было выражено сильнее, чем Б2 с ДМСО, что, вероятно, объясняется природой растворителя и структурой олигомеров.

Амфотропное поведение образцов позволяет перерабатывать данную группу олигомеров в более щадящих условиях из их растворов, получать волокна и пленки с анизотропными свойствами, подобно волокну Vectran [3].

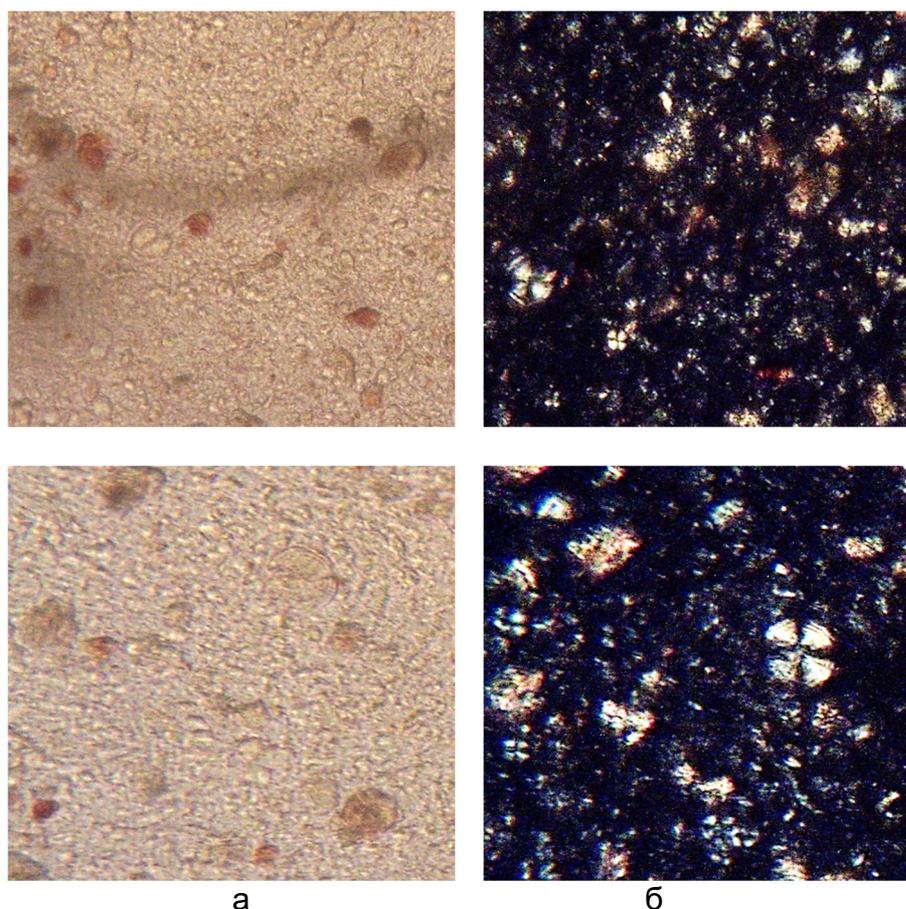


Рисунок 3.36 - Микрофотография олигоэфира Б2 в растворе ДМСО в неполяризованном (а) и поляризованном свете (б), 28°С, 500х-увеличение.

На основании данной диссертационной работы на предприятии АО «МИПП НПО Пластик» опытно внедрены в производство жидкокристаллические олигоэфирные 4-гидроксibenзойной кислоты (приложение). Изготовлены экспериментальные пленки толщиной $30 \pm 1,5$ микрон методом плоскощелевой экструзии. Полученные пленки проявляют анизотропные диэлектрические свойства, обусловленные наличием жидкокристаллического состояния во время переработки.

Данные материалы соответствуют заявленным на предприятии эксплуатационным требованиям и экспериментально использованы для производства печатных плат, прецизионных изделий, деталей для микроэлектроники, эксплуатация которых происходит при повышенных температурах. После завершения опытных испытаний изделий будет рассмотрен вопрос использования указанных материалов в производстве.

3.2.4 Выводы

Данная группа олигоэфиров отличается оптимальным сочетанием свойств термостабильность-удобство переработки. Оба олигоэфира показали высокие значения энергии активации термодеструкции (223 кДж/моль для Б1 и 158 кДж/моль для Б2) в сравнении с коммерчески доступными полиэфирными Vectra A950 и Vectra B950, несмотря на свою олигомерную природу. При этом, наличие жидкокристаллической мезофазы в интервале температур 129-187 (Б1) и 150-279 (Б2) позволяет перерабатывать данные олигомеры ниже температуры изотропизации.

3.3 Олигоэфирные на основе 4-гидроксibenзойной кислоты, 1,5-дигидрокси-нафталина, изофталевой и терефталевой кислот

Выбранные мономеры для синтеза олигоэфиров С1 и С2 призваны показать влияние структурных фрагментов изофталевой (С1) и терефталевой (С2) кислот на наличие мезофазы при использовании также в качестве объемного фрагмента 1,5-дигидрокси-нафталина. Также, согласно литературе [98, 111] известно, что 2,6-замещенный нафталиновый фрагмент, используемый в качестве мономера в промышленных полиэфирных Vectra расширяет интервал существования жидкокристаллической фазы. Ожидается, что 1,5-дигидрокси-нафталин также позволит пролонгировать мезофазу, по сравнению с олигоэфирными Б1 и Б2, а также отдалит температуру плавления в сторону более высоких температур.

На рисунке 3.37 и 3.38 представлены структуры олигоэфиров С1 и С2, соответственно.

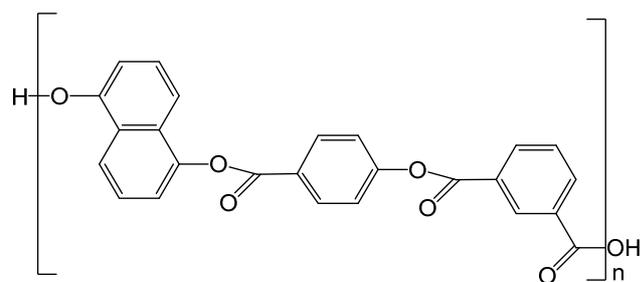


Рисунок 3.37 – Структура олигоэфира С1

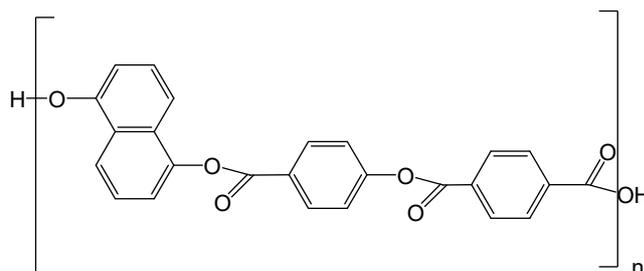


Рисунок 3.38 – Структура олигоэфира С2

3.3.1 Структура олигоэфиров

На рисунках 3.39, 3.40 представлены графики ИК спектроскопии образцов С1 и С2 , а в таблицах 3.11 и 3.12 их характеристические полосы.

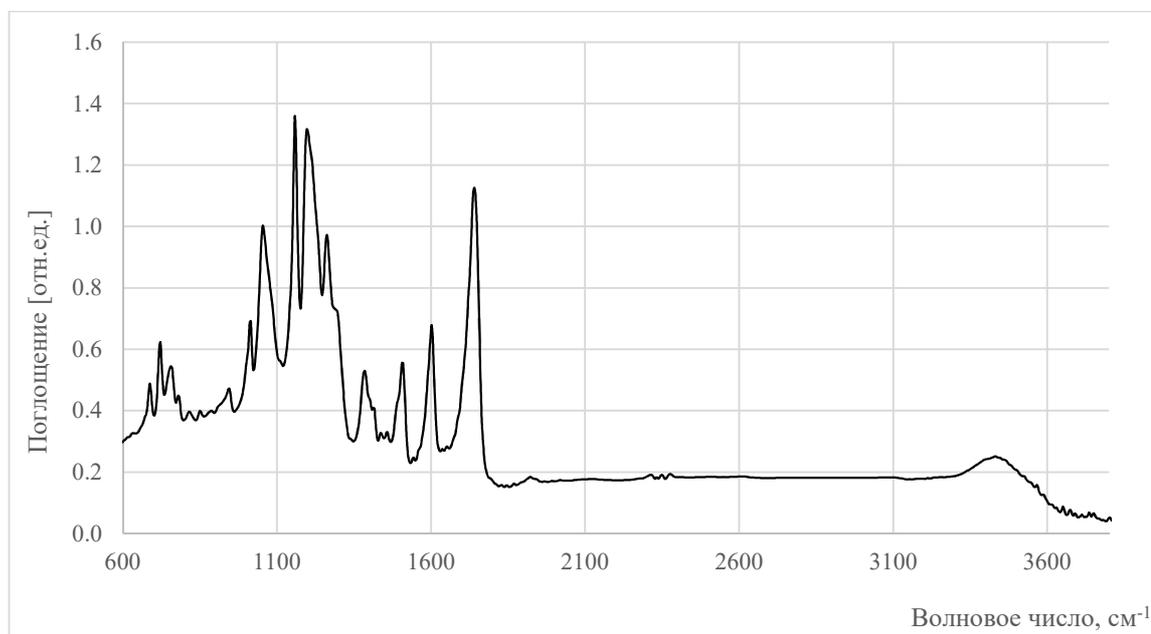


Рисунок 3.39 – ИК спектр олигоэфира С1

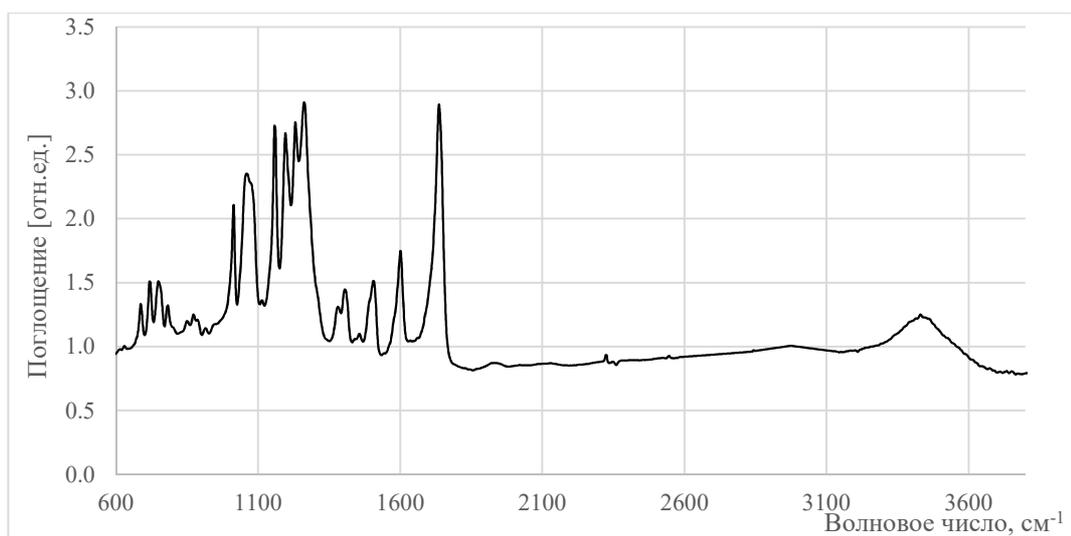


Рисунок 3.40 – ИК-спектр олигоэфира С2

Таблица 3.11 - Характеристические типы колебаний для образца С1

Тип колебания	Волновое число, см ⁻¹
ν C=O	1740
ν C-O-C	1265, 1199, 1157
ν Ar C-C	1504, 1604
Деформационные колебания натафлинового звена C-C	1415
Плоскостные деформационные колебания Ar C-H 1,4 замещ.	1010, 1057
Внеплоскостные деформационные колебания Ar C-H 1,4 замещ.	756, 717, 690
Внеплоскостные деформационные колебания Ar C-H 1,5 замещ.	941
δ R-OH	1388
Внутри- и межмолекулярные R-O(-H)	3449

Таблица 3.12 - Характеристические типы колебаний для образца С2

Тип колебания	Волновое число, см ⁻¹
ν C=O	1736
ν C-O-C	1265, 1253, 1199, 1157
ν Ar C-C	1504, 1604
ν Ar C-H	3030
Деформационные колебания натафлинового звена C-C	1412
Плоскостные деформационные колебания Ar C-H 1,4 замещ.	1014, 1068
Внеплоскостные деформационные колебания Ar C-H 1,4 замещ.	763, 756 717
Плоскостные деформационные колебания Ar C-H 1,3 замещ.	1080
Внеплоскостные деформационные колебания Ar C-H 1,3 замещ.	686
Внеплоскостные деформационные колебания Ar C-H 1,5 замещ.	883, 879
δ R-OH	1385
Внутри- и межмолекулярные R-O(-H)	3422

Пик, расположенный при 1740 см^{-1} олигоэфира С1 и 1736 см^{-1} олигоэфира С2, относится к растяжению карбонильной группы $\nu\text{ C=O}$. Валентные колебания сложноэфирной группы $\nu\text{ C-O-C}$ проявляется полосами $1265, 1199, 1157\text{ см}^{-1}$ для олигоэфира С1 и $1265, 1253, 1199, 1157\text{ см}^{-1}$ для олигоэфира С2.

Для валентных колебаний $\nu_{\text{Ar C-C}}$ ароматических колец обнаружены при $1504, 1604\text{ см}^{-1}$ у обоих олигоэфиров. Для колебаний C-C нафталинового кольца также были характерны слабоинтенсивные полосы 1415 и 1412 см^{-1} для олигоэфиров С1 и С2, соответственно.

Плоскостные деформационные колебания Ar C-H с 1,4-замещенным ароматическим кольцом проявлялись полосами $1010, 1057\text{ см}^{-1}$ (образец С1) и $1014, 1068\text{ см}^{-1}$ (образец С2). Также характерными являются полосы, вызванные внеплоскостными деформационными колебаниями Ar C-H в 1,4 замещенном бензольном кольце и 1,5 нафталиновом кольце: $756, 717, 690, 941\text{ см}^{-1}$ (образец С1) и $763, 756, 717, 883, 879\text{ см}^{-1}$ (образец С2). На спектре олигоэфира С2 также фиксировались полосы $1080, 686$, соответствующие плоскостным и внеплоскостным деформационным колебаниям Ar C-H в 1,3-замещенном ароматическом кольце, соответственно. Пик малой интенсивности в области 3030 см^{-1} относится к валентным колебаниям водорода $\nu_{\text{Ar C-H}}$ ароматического кольца.

Кроме того, деформационные колебания в плоскости OH для концевых групп могут быть обнаружены в виде малоинтенсивной полосы при 1388 (С1) и 1385 (С2) см^{-1} . Внутри- и межмолекулярные водородные связи R-O(-H) проявлялись полосами 3449 см^{-1} и 3422 см^{-1} для образцов олигоэфиров С1 и С2, соответственно.

Поскольку все используемые карбоновые кислоты имеют примерно одинаковые значения pK_a , ожидалось получить аналогичную реакционную способность и, следовательно, включения этих мономеров в макромолекулы. Действительно, результаты ИК - спектроскопии подтвердили это предположение, а ИК-спектры продемонстрировали встраивание исходных компонентов в олигомерные цепи.

На рисунке 3.41 представлен ЯМР-спектр олигоэфира С1, на рисунке 3.44 показана формула олигоэфира С1 с буквенным обозначением протонов.

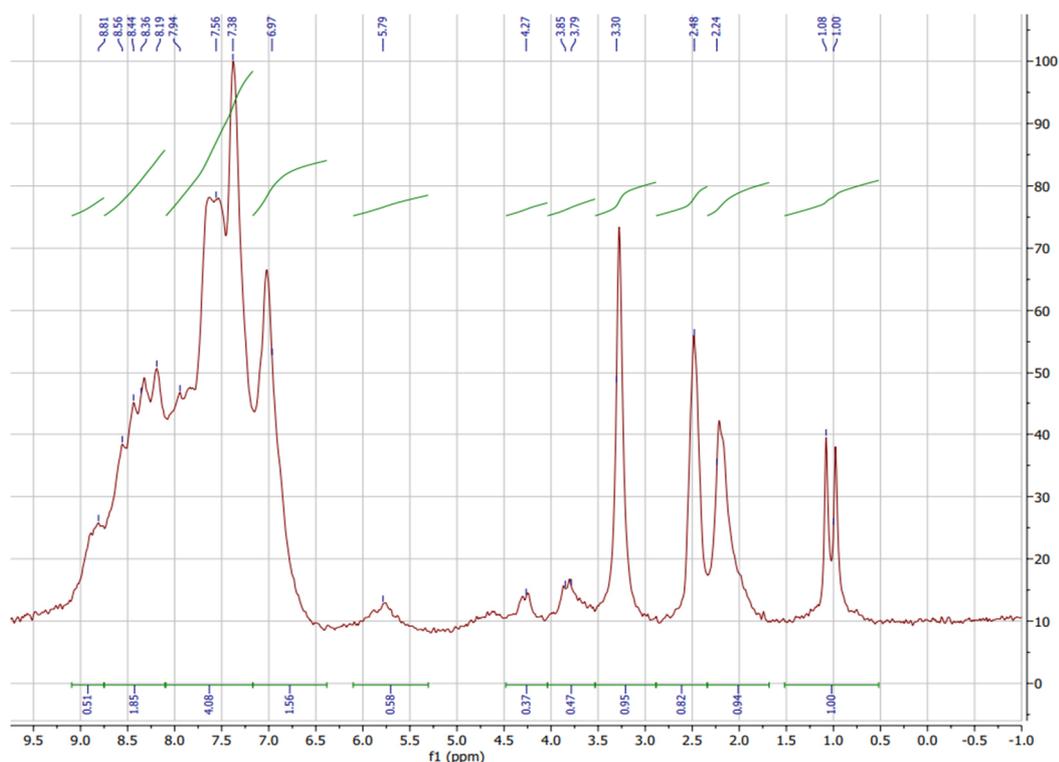


Рисунок 3.41 - ЯМР спектр олигоэфира С1

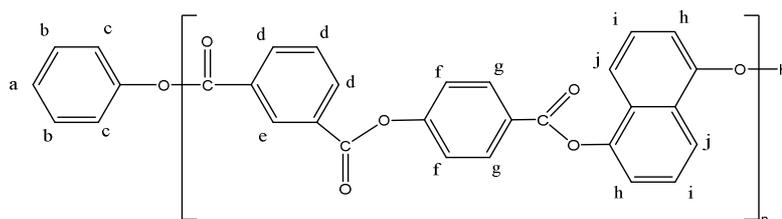


Рисунок 3.42 – Формула олигоэфира С1 с буквенным обозначением протонов

На ЯМР-спектре образца олигоэфира С1 многие сигналы остаются неразрешенными и сливаются в мультиплеты. В олигоэфире С1 протон е, расположенный между двумя карбоксильными группами в остатке изофталевой кислоты, испытывает наибольшее дезэкранирующее воздействие со стороны заместителей, поэтому его сигнал обнаруживается при 8.81 ppm. Мультиплеты в диапазоне 8.56-8.36 ppm относятся к протонам d и f, сигнал при 7.94 ppm соответствует протону g.

На основании интегральных интенсивностей сигнал 7.56-7.38 ppm можно отнести к протонам a, b, c, h и i. Протоны в составе концевой гидроксильной группы k обнаруживаются в виде малоинтенсивного сигнала 9.47 ppm. Наличие этого сигнала позволило оценить примерное значение молекулярной массы олигомеров. В нафталиновом фрагменте протоны j проявляются в области 6.97 ppm. Протонам i, h в нафталиновом фрагменте соответствуют пики 7.48 и 7.68 ppm.

Оценку молекулярной массы проводили методом концевых групп по формуле 2.14 по соотношению сигналов протонов j нафталинового фрагмента и протонов бензольных колец, входящих в состав олигоэфира С1:

$$DP = \frac{2 \cdot 8}{0,58 \cdot 8} = 3,4$$

$$M_n = 398 \cdot 3,4 = 1349 \text{ а.е.м.}$$

По значению молекулярной массы образец олигоэфира С1 имеет олигомерную природу.

На рисунке 3.43 показана формула олигоэфира С2 с буквенным обозначением протонов, на рисунке 3.44 представлен ЯМР-спектр олигоэфира С2.

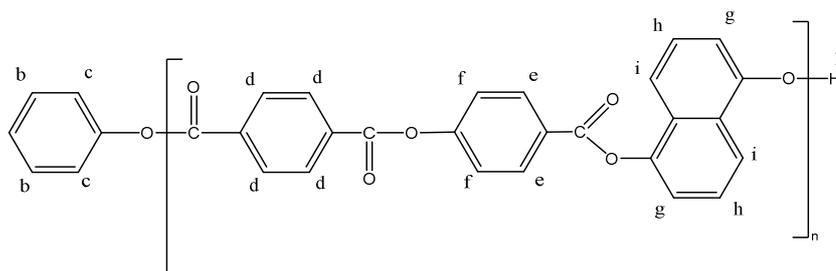


Рисунок 3.43 – Формула олигоэфира С2 с буквенным обозначением протонов

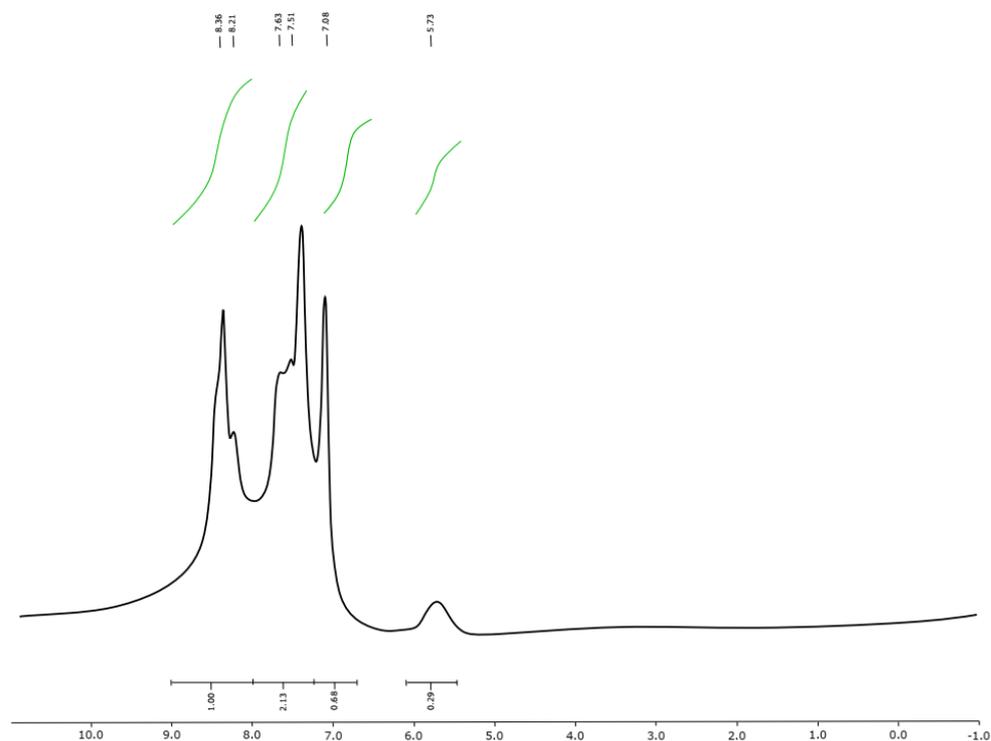


Рисунок 3.44 – ЯМР спектр олигоэфира С2

Сигнал протонов ароматических колец, расположенных в о-положении к карбонильной группе (d) вследствие дезэкранирующего эффекта карбоксильной группы наблюдается в области слабого поля 8.36-8.21 ppm, остальные протоны в составе ароматических фрагментов,

расположенных в о- положении к простой эфирной связи, и терминальной фенокси-группы сливаются в мультиплет при 7.51 – 7.63 ppm (a, b, c, e, f). Сигнал 5.73 ppm соответствует протону g в нафталиновом кольце. Остальным протонам в нафталиновом фрагменте (h, i) соответствуют пики 7.08 и 7.51 ppm. В связи с отсутствием сигнала протонов в составе концевой гидроксильной группы (m), который проявляется в виде малоинтенсивного сигнала в области 9.0 – 9.5 ppm, можно судить о том, что олигоэфир C2 не имеет концевых гидроксильных групп и имеет циклическое строение.

Оценку молекулярной массы проводили методом концевых групп по формуле 2.14 по соотношению сигналов протонов g нафталинового фрагмента и протонов бензольных колец, входящих в состав олигоэфира C2:

$$DP = \frac{2 \cdot 3,81}{0,29 \cdot 8} = 3,3$$

$$M_n = 362 \cdot 3,3 = 1195 \text{ а.е.м}$$

По значению молекулярной массы образец олигоэфира C2 имеет олигомерную природу.

3.3.2 Термические свойства

На рисунке 3.45 изображены термогравиметрические кривые олигоэфиров C1 и C2.

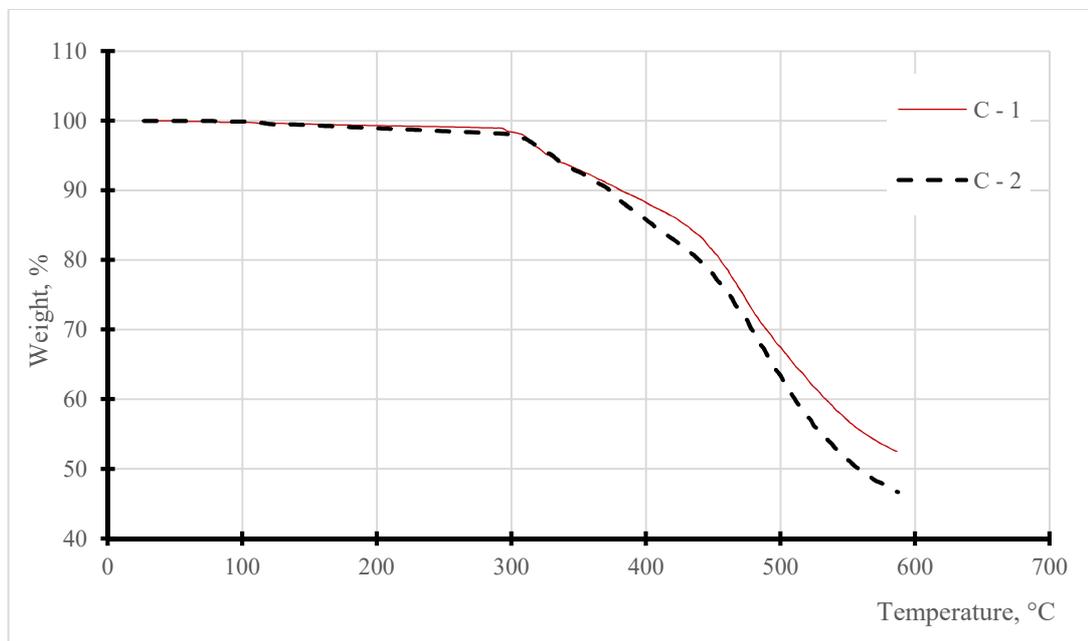


Рисунок 3.45 - Термогравиметрические кривые олигоэфиров C1, C2

На рисунке 3.46 представлена дифференциальная ТГ олигоэфиров С1 и С2.

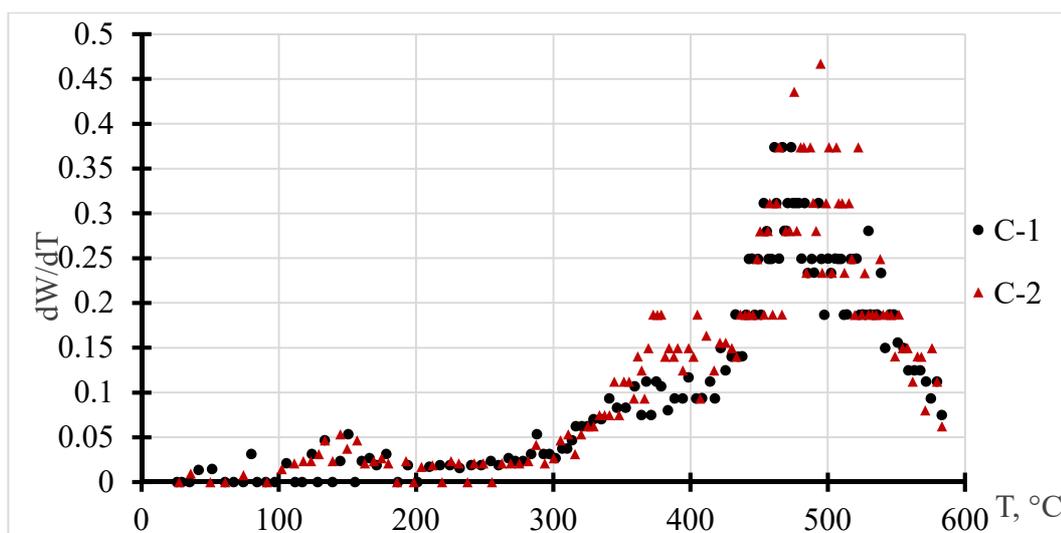


Рисунок 3.46 - Дифференциальная ТГ олигоэфиров С1 и С2

На рисунке 3.47 представлен график зависимости $\ln \left[\ln \left(\frac{w_0}{w} \right)^{-1} \right]$ от θ для олигоэфиров С1 и С2.

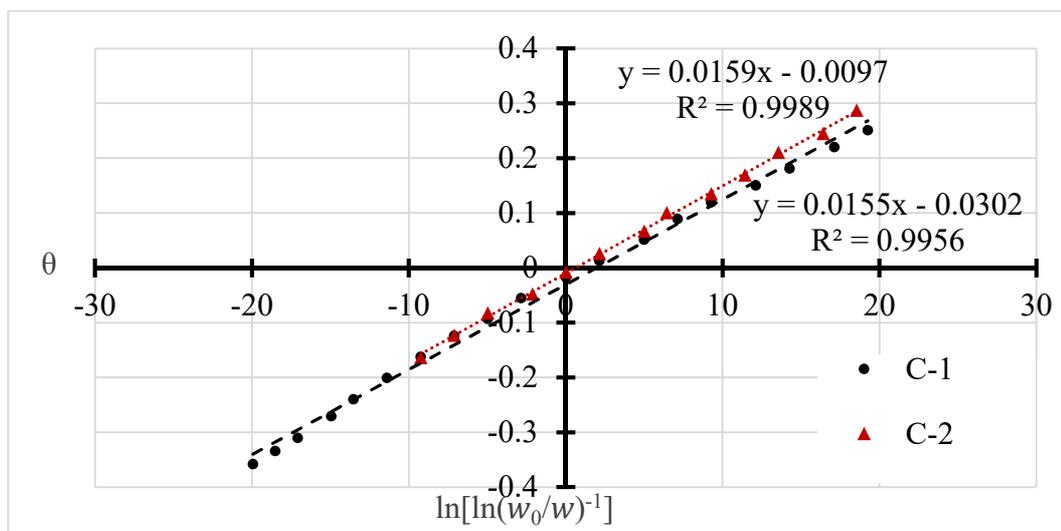


Рисунок 3.47 - График зависимости $\ln \left[\ln \left(\frac{w_0}{w} \right)^{-1} \right]$ от θ для олигоэфиров С1 и С2

По графику зависимости $\ln \left[\ln \left(\frac{w_0}{w} \right)^{-1} \right]$ от θ на рисунке 3.47 для олигоэфиров С1 и С2 были рассчитаны кинетические параметры термического разложения. Данные термогравиметрического анализа по олигоэфиров С1 и С2 в сравнении с коммерчески доступным и похожим по структуре полиэфиром марки Vectra В приведены в таблице 3.13.

Таблица 3.13 – Результаты ТГА олигоэфиров С1 и С2

Образец	E_a , кДж/моль	T_{10} , °С
С1	168.35	375
С2	161.10	372
Vectra B950 [132]	196.71	493

Энергия активации термического разложения олигоэфира С2 составила 161,10 кДж/моль, что несколько меньше, чем у олигоэфира С1 (168,35 кДж/моль). Результаты ТГА заметно отличаются от результатов для коммерчески доступных полиэфиров Vectra B950, что связано с относительно низкой молекулярной массой образцов олигоэфиров С1 и С2. Однако в связи с тем, что образцы содержат реакционноспособные концевые группы, ожидается, что термообработка образцов, сопровождающаяся постполиконденсацией, повысит их термическую стабильность.

3.3.3 Фазовые переходы

Из данной группы синтезированных олигоэфиров только С2 продемонстрировал наличие нематической текстуры в интервале температур от 130 до 270°С (рисунок 3.48).

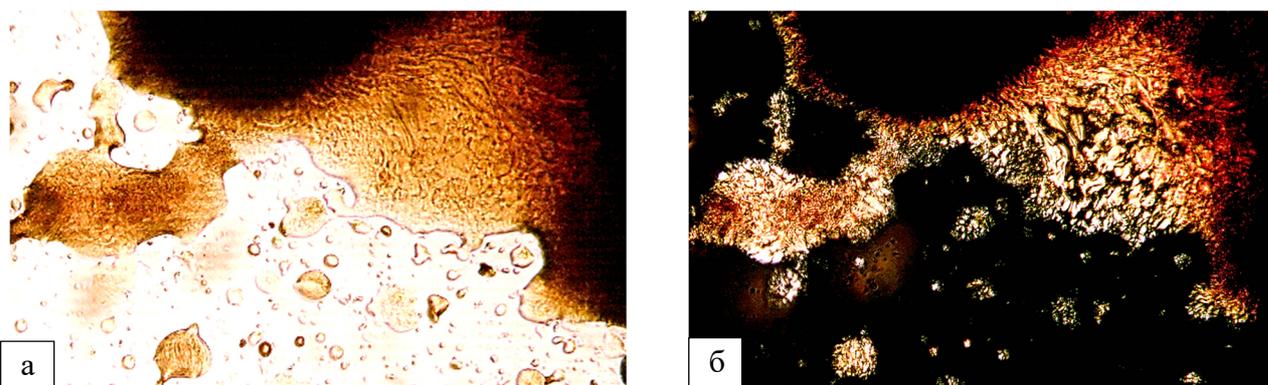


Рисунок 3.48 - Олигоэфир С2 в неполяризованном (а) и поляризованном (б) свете, $T=180$ °С, 500-кратное увеличение

Когда линейная конфигурация ТФК полностью заменяется изогнутой геометрией ИФК, олигоэфир С1 теряет способность образовывать ЖК-фазу. Поэтому изображения ПОМ показывают только изотропный расплав [164-165].

Фазовые переходы в образцах были подтверждены с помощью ДСК. На рисунке 3.49 изображена термограмма ДСК образца олигоэфира С2.

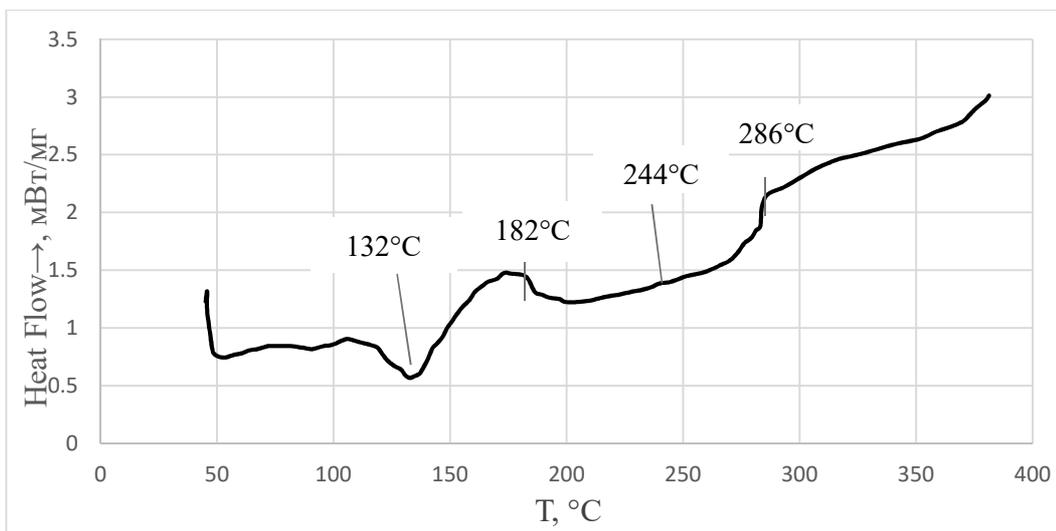


Рисунок 3.49 - Термограмма ДСК олигоэфира C2

На рисунке 3.48 видно, что олигоэфир C2 явно претерпевает фазовый переход и образует мезофазу при 132 °C с последующим плавлением в широком интервале от 182 до 286°C. Эти данные согласуются с результатами, полученными с помощью оптической микроскопии. Несмотря на то, что максимум эндотипика плавления образца C2, согласно ДСК, приходится на 244°C, ароматический олигоэфир C2 имеет тенденцию образовывать стабильную нематическую фазу с широким окном обработки от 130 до 270°C. Данное свойство может оказаться полезным для варьирования параметров переработки образца.

На рисунке 3.50 изображена термограмма ДСК образца олигоэфира C1.

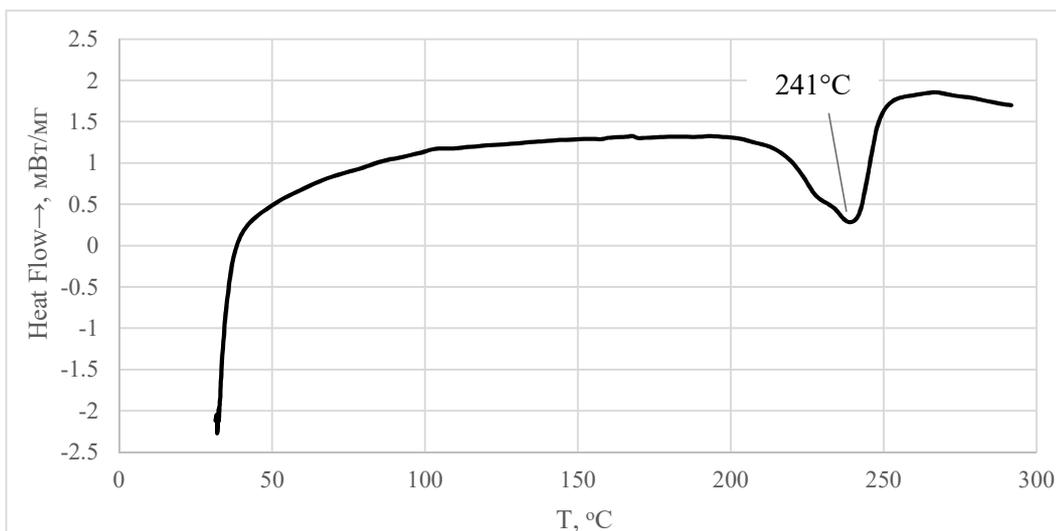


Рисунок 3.5 - Термограмма ДСК олигоэфира C1

Из данных ДСК видно, что введение ИФК в линейную ароматическую цепь приводит к отсутствию мезофазы. На термограмме образца C1 виден только эндотермический пик плавления при 241°C (рисунок 3.50). Изотропизация расплава также подтверждена с помощью ПОМ: при

230°C уже визуально виден гомогенный расплав без включений. В поляризованном свете оптической активности в процессе нагревания зафиксировано не было.

3.3.4 Выводы

На примере группы соединений С1, С2 можно сделать вывод о том, что введение оксинафталиновых звеньев в структуру макромолекулы совместно с изофталевыми фрагментами делает молекулу олигоэфира чрезмерно термодинамически гибкой для создания жидкокристаллического состояния. Несмотря на приведенные в литературе данные о нестабильности мезофазы в ЖК соединениях на основе 1,5-замещенных производных нафталина, в данном случае интервал существования мезофазы в образце С2 составлял 136 °С.

Несмотря на низкие значения молекулярной массы образцов, определенные с помощью ЯМР-спектроскопии, данную группу олигоэфиров можно отнести к классу термостойких олигомеров. И в связи с тем, что образцы содержат реакционноспособные концевые группы, ожидается, что термообработка образцов, сопровождающаяся постполиконденсацией, повысит их термическую стабильность.

Данные сведения являются хорошим фундаментом для проектирования жидкокристаллических полиэфиров на основе 1,5-дигидрокси-нафталина. Поскольку промышленно-выпускаемый представитель данного класса на основе 6-гидрокси-2-нафтойной кислоты (Vectra B950) [5,8] имеет довольно высокую стоимость данного мономера, сказывающуюся на себестоимости конечного продукта.

3.4 Олигоэфиры на основе 4-гидроксибензойной кислоты, 2,2'-дифеновой кислоты гидрохинона и 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропана

В цели данной работы входит построение структуры макромолекулы, оперирование объемными фрагментами таким образом, чтобы происходило улучшение условий переработки олигоэфиров и при этом сохранялась высокая термическая стабильность. Поскольку в литературе в качестве мономеров синтеза жидкокристаллических полиэфиров также описаны различные бифенильные, 2,4- и 2,2'-дифеновые фрагменты [126,166], а также демонстрация олигоэфиром С1, с двумя объемными фрагментами в составе макромолекулы, высоких термических характеристик, было принято решение использовать 2,2'-дифеновую кислоту для оценки влияния данного фрагмента на термические свойства. Ожидается небольшое снижение термостабильности и дестабилизация мезофазы.

На рисунке 3.51 и 3.52 представлены структуры олигоэфиров Д1 и Д2, соответственно.

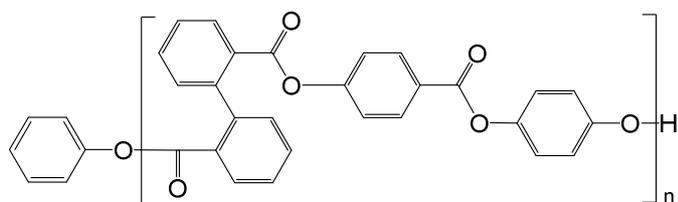


Рисунок 3.51 – Структура олигоэфира Д1

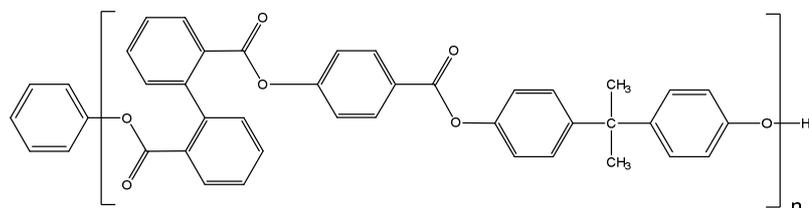


Рисунок 3.52 – Структура олигоэфира Д2

3.4.1 Структура олигоэфиров

ИК-спектры полученных олигоэфиров Д1 и Д2 представлены на рисунках 3.55-3.56, полосы поглощения, указаны в таблицах 3.14. и 3.15.

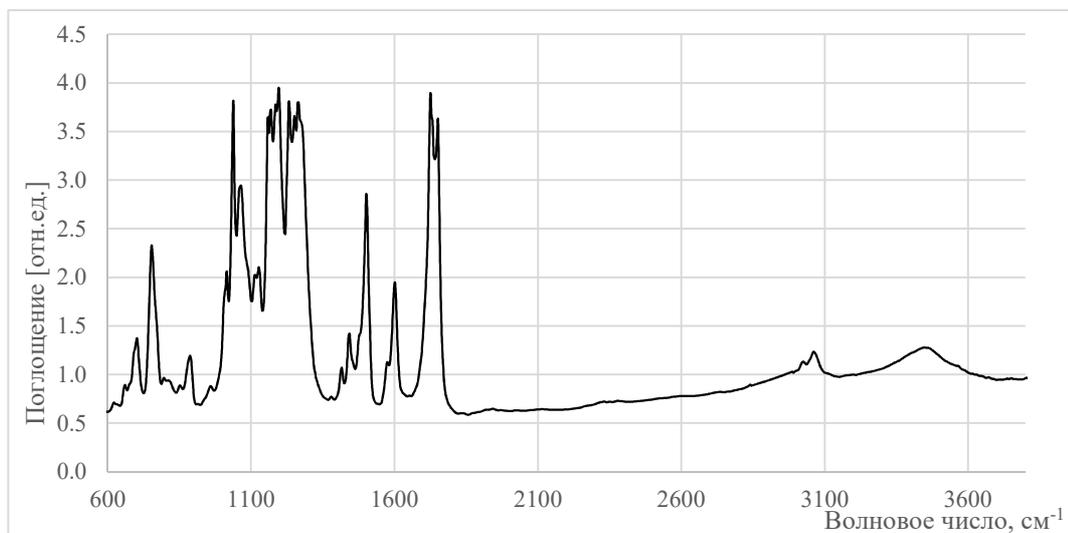


Рисунок 3.53 – ИК спектр олигоэфира Д1

Таблица 3.14 - Характеристические типы колебаний для образца Д1

Тип колебания	Волновое число, см ⁻¹
1	2
ν C=O	1724, 1751
ν C-O-C	1265, 1261, 1157
ν Ar C-C	1500, 1601
ν Ar C-H	3036, 3055

1	2
(Ar)=C-C=(Ar)	1442, 1415
Плоскостные деформационные колебания Ar C-H 1,4 замещ.	1026, 1037, 1064, 964
Внеплоскостные деформационные колебания Ar C-H 1,4 замещ.	883, 698
Плоскостные деформационные колебания Ar C-H 1,2 замещ.	1230, 1180, 1126, 1130
Внеплоскостные деформационные колебания Ar C-H 1,2 замещ.	752
δ R-OH	1196, 1169
Внутри- и межмолекулярные R-O(-H)	3472

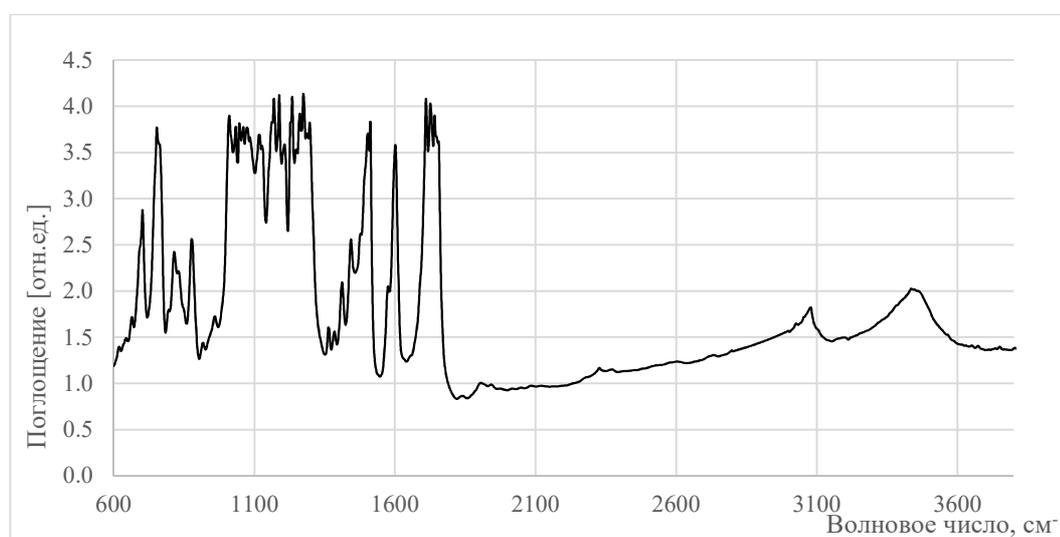


Рисунок 3.54 – ИК спектр олигоэфира Д2

Таблица 3.15 - Характеристические типы колебаний для образца Д2.

Тип колебания	Волновое число, см ⁻¹
ν C=O	1724, 1740
ν C-O-C	1296, 1273, 1261
ν Ar C-C	1500, 1512, 1601
ν Ar C-H	3071
(Ar)C-C(Ar)	1446, 1412
Плоскостные деформационные колебания Ar C-H 1,4 замещ.	1010, 1033, 1045, 1060, 1072
Внеплоскостные деформационные колебания Ar C-H 1,4 замещ.	875, 814
Плоскостные деформационные колебания Ar C-H 1,2 замещ.	1114, 1130, 960, 918
Внеплоскостные деформационные колебания Ar C-H 1,2 замещ.	752, 702
δ C(CH ₃) ₂	1365, 1380
δ R-OH	1234, 1203
Внутри- и межмолекулярные R-O(-H)	3441

В ароматическом олигоэфире Д1 отсутствуют валентные колебания карбонила в составе СООН у мономеров – 2,2'-дифеновой кислоты (1706 см^{-1}) и 4-ГБК (1684 см^{-1}), также не наблюдается полоса 1354 см^{-1} , соответствующая деформационным колебаниям О-Н у мономеров.

У олигоэфиров Д1 и Д2 $\nu\text{ C=O}$ появляются в области $1724\text{-}1751\text{ см}^{-1}$, что, свидетельствует об упрочнении связи С=О при образовании сложноэфирной группы. Также об ее образовании свидетельствуют полосы в области $1265, 1261, 1157\text{ см}^{-1}$ (для Д1) и $1296, 1273, 1261\text{ см}^{-1}$ (для Д2), соответствующие валентным колебаниям связей С(О)-О и О-С-С.

Колебания ароматического скелета практически не смещаются из области $1500\text{-}1600\text{ см}^{-1}$. Валентные колебания Аг С-Н в олигоэфирах проявляются малоинтенсивным дуплетом в области $3036\text{-}3055$ для олигоэфира Д1 и малоинтенсивным пиком 3071 для олигоэфира Д2. Деформационные колебания метильных групп $\delta\text{ C(CH}_3)_2$ в случае образца Д2 отмечаются полосами $1365, 1380\text{ см}^{-1}$.

Характерные для скелета 2,2'-дифеновой кислоты колебания(Аг)С-С(Аг) фиксируются в области $1442, 1415$ у олигоэфира Д1 и $1446, 1412$ у олигоэфира Д2. Помимо этого для ароматических колец 2,2'-дифеновой кислоты характерно 1,2-замещение, и на ИК-спектре олигоэфиров, имеющих также 1,4-замещение бензольного кольца, проявляются широкие по площади пики, т.к. накладываются колебания различных по структуре ароматических фрагментов. Полосы $1068, 1065$ и $1015, 1014\text{ см}^{-1}$ соответствуют деформационным колебаниям С-Н. Плоскостные деформационные колебания Аг=С-Н в 1,4-замещенном ароматическом кольце фиксируются при $1026, 1037, 1064, 964\text{ см}^{-1}$ для олигоэфира Д1 и при $1010, 1033, 1045, 1060, 1072\text{ см}^{-1}$ для олигоэфира Д2, а внеплоскостные при $883, 698\text{ см}^{-1}$ (Д1) и при $875, 814\text{ см}^{-1}$ (Д2). Плоскостные деформационные колебания Аг С-Н в скелете 2,2'-дифеновой кислоты с 1,2-замещением проявляются полосами $1230, 1180, 1126, 1130\text{ см}^{-1}$ для Д1 и $1114, 1130, 960, 918\text{ см}^{-1}$ для Д2. Внеплоскостные колебания 1,2-замещенного ароматического кольца фиксируются полосой 752 см^{-1} для олигоэфира Д1 и полосами $752, 702\text{ см}^{-1}$ для олигоэфира Д2.

Также на спектре присутствуют малоинтенсивные полосы $1196, 1169$ (Д1) и $1234, 1203$ (Д2) см^{-1} , а также 3472 (Д1), 3441 (Д2) см^{-1} , связанные, соответственно, с колебаниями группы С-О-Н, а также соответствующие внутри- и межмолекулярным R-О(-Н) колебаниям. Таким образом, ИК-спектры олигоэфиров Д1 и Д2 доказывают формирование структур олигоэфиров.

На рисунке 3.55 показана формула олигоэфира Д1 с буквенным обозначением протонов, на рисунке 3.56 представлен ЯМР-спектр олигоэфира Д1.

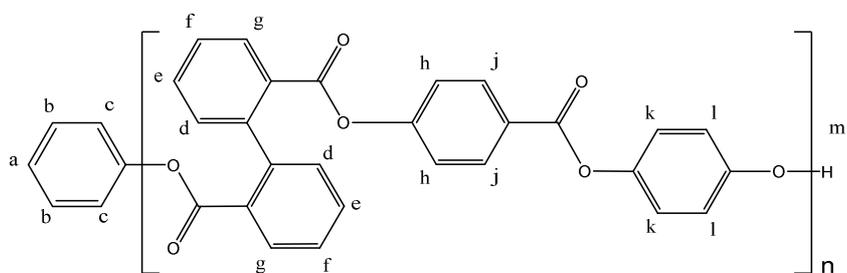


Рисунок 3.55 – Формула олигоэфира Д1 с буквенным обозначением протонов

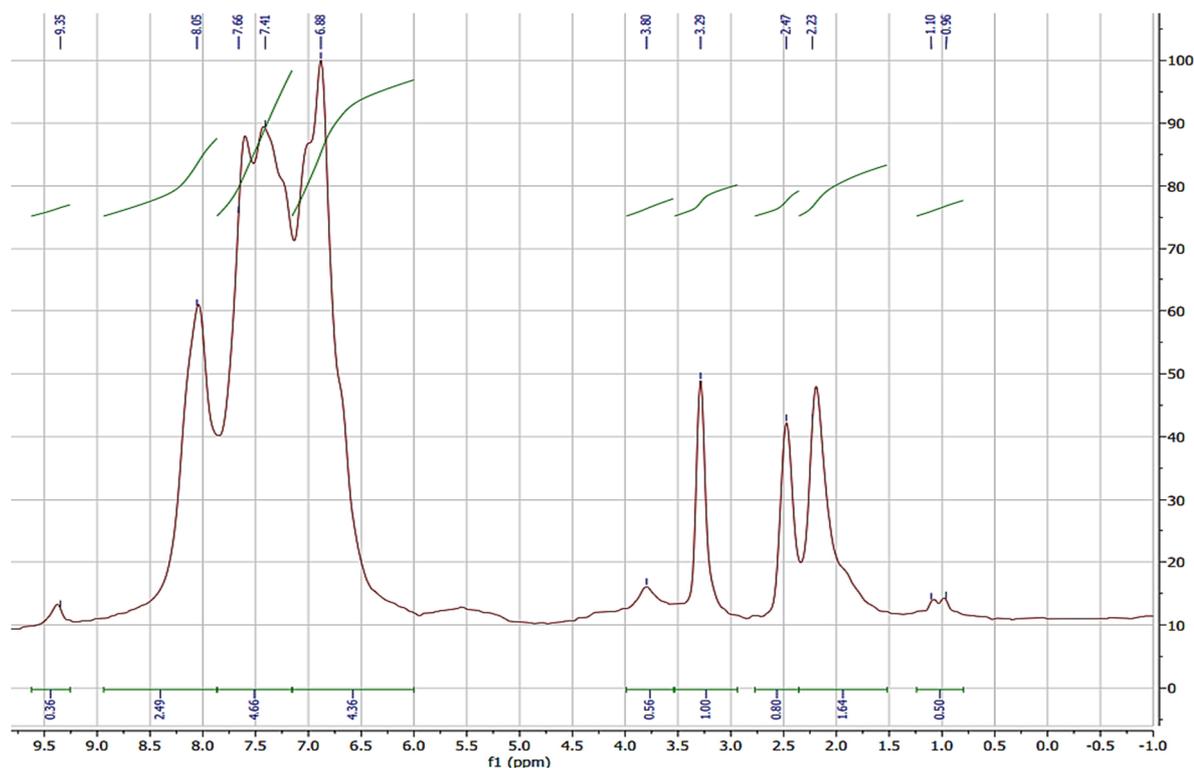


Рисунок 3.56 – ЯМР спектр олигоэфира Д1

На ЯМР-спектре образца олигоэфира Д1 из-за близости химических сдвигов бензольных колец симметрия мультиплетов нарушена. Несколько сигналов сливаются в мультиплеты и остаются неразрешенными. В связи с этим нет возможности идентифицировать некоторые сигналы по отдельности. В зоне слабого магнитного поля синглет низкой интенсивности 9.35 указывает на сигнал концевой –ОН группы (протон m).

Сигнал мультиплета при 8,05 ppm исходит от протонов h, j остатка пара-гидроксибензойной кислоты. Сигналы протонов a, b, c в концевом бензольном кольце сливаются в мультиплет средней интенсивности со значением химического сдвига 7.66 ppm. Мультиплет с максимумом значением химического сдвига 6.88 ppm характеризует слившиеся сигналы протонов k, l. На спектре сигналы протонов d, g, e, f 2,2'-дифеновой кислоты сливаются в 2 мультиплета с максимумом при 7,66 и 7,41 ppm.

Оценка молекулярной массы олигоэфира Д1 проводилась, используя формулу 2.14, по соотношению сигналов протонов концевой ОН группы и протонов бензольных колец, входящих в состав олигоэфира Д1:

$$DP = \frac{1 \cdot 11,51}{0,36 \cdot 16} = 2$$

$$M_n = M \cdot DP = 452 \cdot 2 = 904 \text{ а.е.м.}$$

По значению молекулярной массы образец олигоэфира Д1 имеет олигомерную природу.

3.4.2 Термические свойства

На рисунке 3.57 представлены кривые ТГА для олигоэфиров Д1 и Д2.

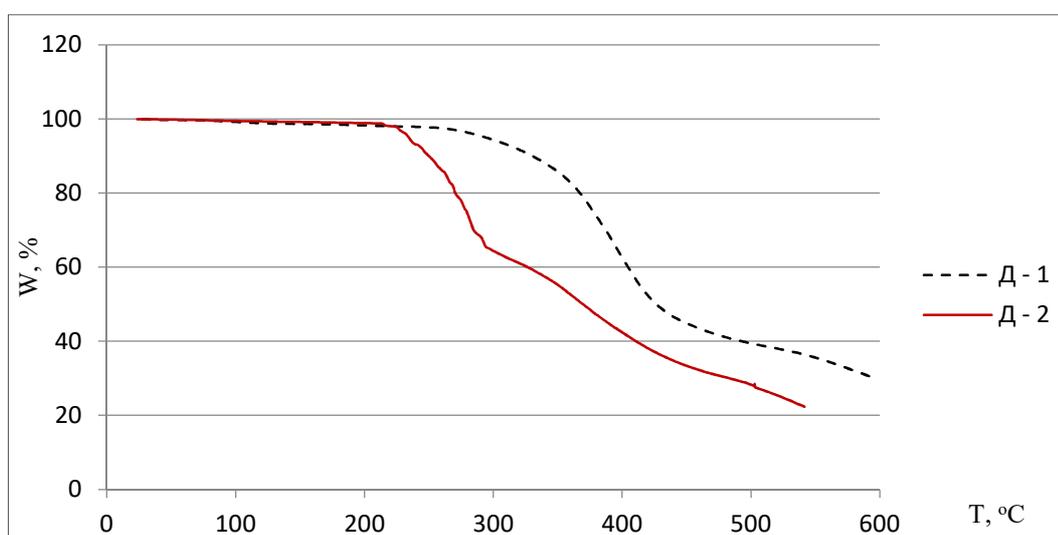


Рисунок 3.57- Термогравиметрические кривые олигоэфиров Д1 и Д2

Кривые первой производной термограмм ТГА для Д1 и Д2 представлены на рисунке 3.60.

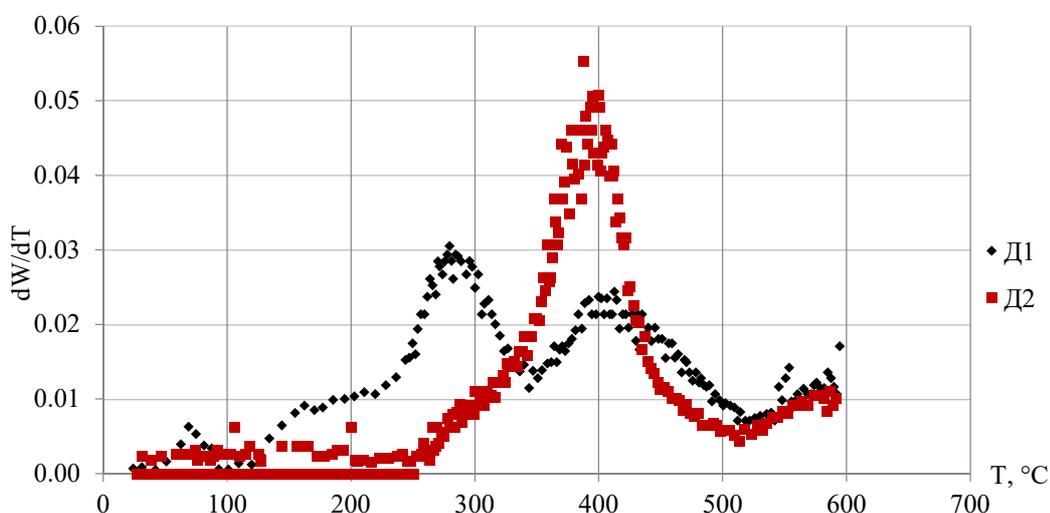


Рисунок 3.58 - Дифференциальные ТГ кривые для олигоэфиров Д1 и Д2

На рисунке 3.59 представлен график зависимости $\ln \left[\ln \left(\frac{w_0}{w} \right)^{-1} \right]$ от θ для олигоэфиров Д1 и Д2

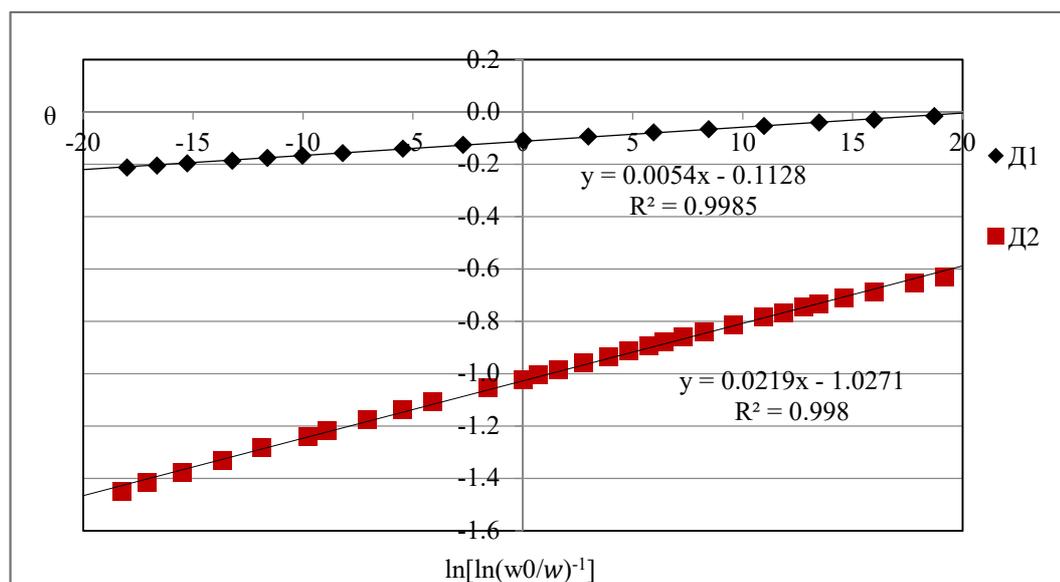


Рисунок 3.59 - График зависимости $\ln \left[\ln \left(\frac{w_0}{w} \right)^{-1} \right]$ от θ для олигоэфиров Д1 и Д2

Процент потери веса образца олигоэфира Д1 несколько выше, чем у образца Д2 при равных скоростях нагрева, что связано скорее всего с низкой молекулярной массой образца Д2, что так же подтверждается на термограммах ДСК. Температура 10% потери массы $T_{10\%}$ составила 210 °С для образца олигоэфира Д1 и 329 °С - для образца олигоэфира Д2. Температуры при 10% процентах потери массы и энергия активации термодеструкции E_a приведены в таблице 3.16.

Таблица 3.16 - Результаты ТГА для образцов олигоэфиров Д1 и Д2.

Образец	$T_{10}, ^\circ\text{C}$	$E_a, \text{кДж/моль}$
Д1	329	79,5
Д2	210	38,5

3.4.3 Фазовые переходы

На рисунке 3.60 изображена термограмма ДСК для олигоэфира Д1. Из данных ДСК видно, что введение 2,2'-дифеновой кислоты в сочетании с гидрохиноном в ароматическую цепь приводит к образованию слабого ЖК состояния, о чем свидетельствует плавный переход 86-135°С с максимумом в 107°С. Эндопик при 170°С связан с плавлением кристаллической части образца.

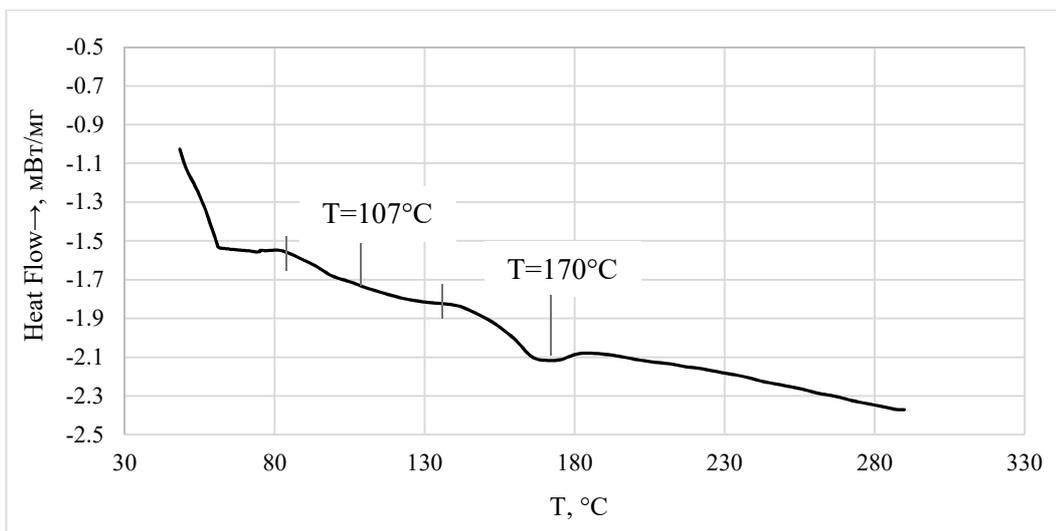


Рисунок 3.60 - Термограмма ДСК для образца Д1

Наличие ЖК фазы у образца олигоэфира Д1 так же подтверждается ПОМ на рисунке 3.61.

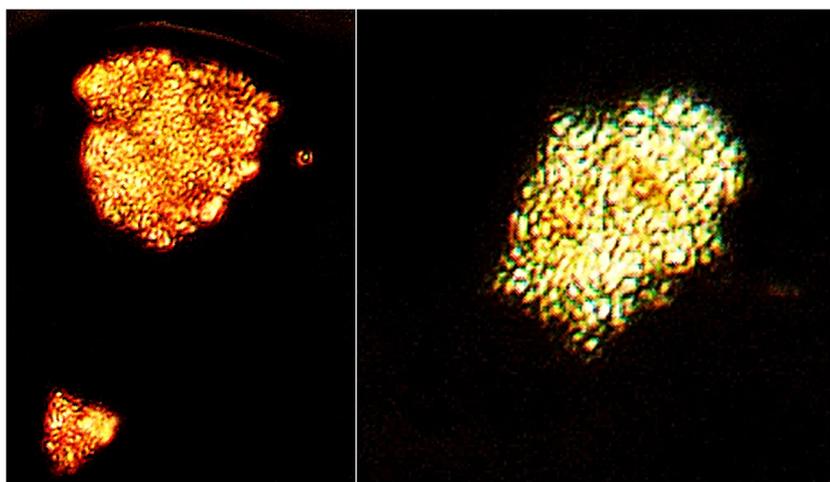


Рисунок 3.61 - Микрофотография образца олигоэфира Д1 в поляризованном свете, T=130°C, 500-кратное увеличение

При нагревании образца олигоэфира Д1 имелось несколько областей, которые проявляли двулучепреломление в поляризованном свете в диапазоне температур 95-180°C. Мезофаза была похожа на нематическую ЖК фазу, на картине ПОМ виднелись вытянутые нематические нити. При 185°C оптическая активность исчезала, в неполяризованном свете был виден изотропный расплав, что также подтверждает данные ДСК.

На рисунке 3.62 изображена термограмма ДСК для образцов олигоэфира Д1.

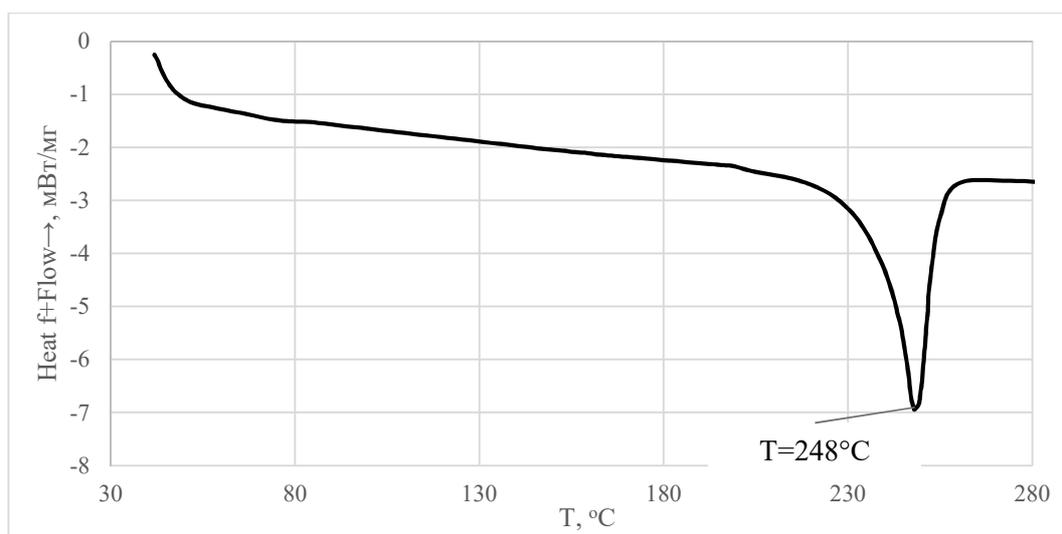


Рисунок 3.62 - Термограмма ДСК для образца Д2

Согласно термограмме ДСК на рисунке 3.64 образец Д2 имеет эндотик 248°C, который указывает на протекание процесса плавления, без образования ЖК-фазы, что также подтверждено с помощью поляризационной микроскопии [167].

3.4.4 Выводы

Введение 2,2'-дифеновой кислоты в состав олигоэфира увеличивает гибкость макромолекулы, что негативно сказывается на образовании ЖК-мезофазы. В случае олигоэфира Д2 содержащего 2 объемных фрагмента в виде 2,2'-дифеновой кислоты и 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропана жидкокристаллическое состояние не представляется возможным. Экспериментальные данные показали, что данные олигоэфиры по своим термическим свойствам можно отнести к классу термостойких полимеров, однако, несмотря на это, использование 2,2'-дифеновой кислоты в качестве мономера, как и предполагалось, снижает термическую устойчивость олигоэфиров.

Способность соединений формировать мезофазу взаимосвязана с протяженностью жесткоцепных блоков и с соотношением персистентной длины макромолекулы и ее поперечного диаметра [6]. Так, введение изогнутых фрагментов в структуру уменьшает значение персистентной длины полимерной цепи и дестабилизирует мезофазу при высоком содержании данных фрагментов. Данное обстоятельство объясняет отсутствие мезоморфных свойств в большей части образца Д2, наличие 2,2'-бифенильных звеньев кислоты в которой увеличивало поперечный диаметр макромолекулы и снижало ее анизотрию.

3.5 Олигоэфиры на основе 4-гидроксibenзойной кислоты, 4,4'-оксибензойной кислоты, гидрохинона и 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропана

На примере данной группы образцов предполагается оценить влияние используемых фенолов (гидрохинона и 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропана) на мезоморфные свойства синтезированных олигоэфиров. Поскольку используемая в качестве мономера для обоих олигоэфиров 4,4'-оксибензойная кислота является и мезогеном за счет линейных фенильных групп, и спейсерным фрагментом из-за эфирной связи (Ar)C-O-C(Ar) придающей молекуле подвижность. Ожидается оптимальное сочетание свойств и проявление жидкокристаллической фазы у олигоэфиров. На рисунке 3.63 и 3.64 представлены структуры олигоэфиров E1 и E2, соответственно.

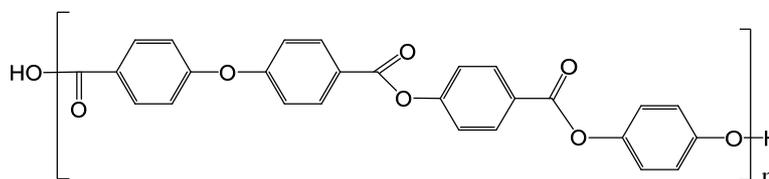


Рисунок 3.63 – Структура олигоэфира E1

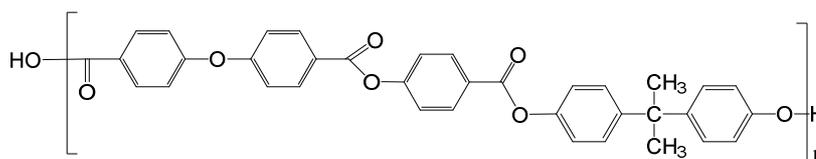


Рисунок 3.64 – Структура олигоэфира E2

3.5.1 Структура олигоэфиров

ИК-спектры полученных олигоэфиров E1 и E2 представлены на рисунках 3.67-3.68, полосы поглощения, указаны в таблицах 3.17, 3.18.

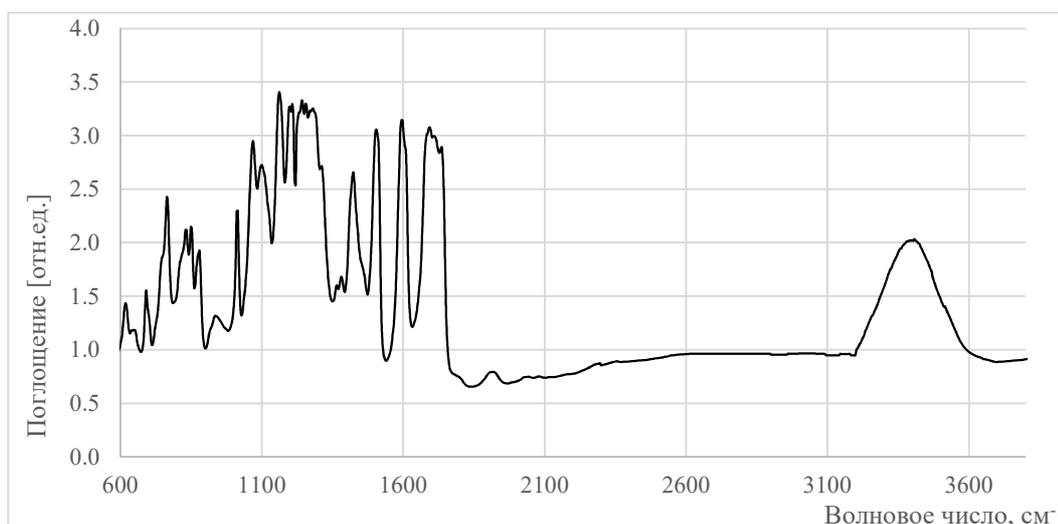


Рисунок 3.65 - ИК-спектр олигоэфира E1

Таблица 3.17 - Характеристические типы колебаний для образца E1.

Тип колебания	Волновое число, см ⁻¹
ν C=O	1736, 1716
ν C-O-C	1288, 1277, 1253
ν Ar C-C	1500, 1597
(Ar)C-O-C(Ar)	1068, 1099
Плоскостные деформационные колебания Ar C-H 1,4 замещ.	1010, 1161, 1196, 949
Внеплоскостные деформационные колебания Ar C-H 1,4 замещ.	875, 848, 829, 690, 613
δ R-OH	1423, 1385, 1304
Внутри- и межмолекулярные R-O(-H)	3418

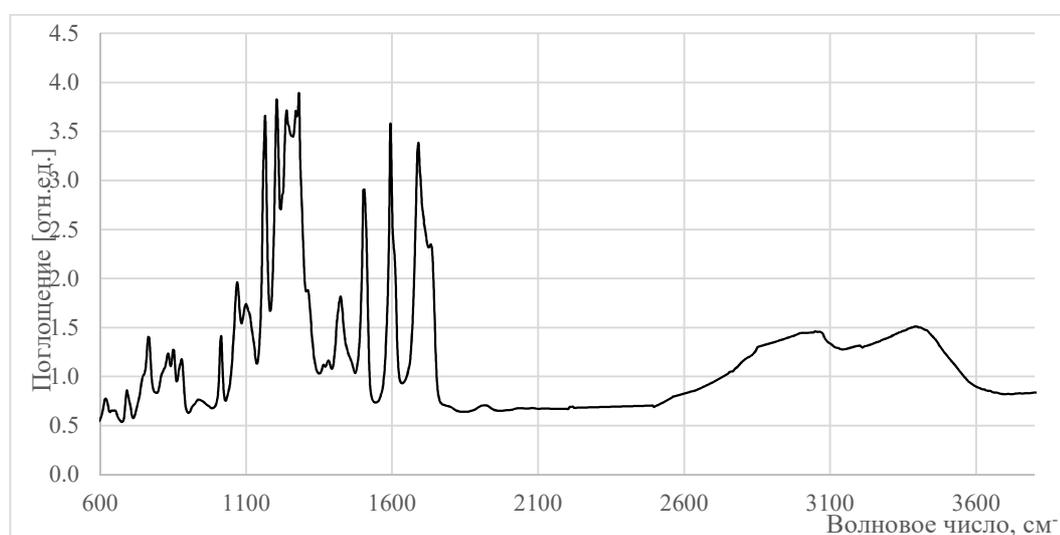


Рисунок 3.66 - ИК-спектр олигоэфира E2

Таблица 3.18 - Характеристические типы колебаний для образца E2.

Тип колебания	Волновое число, см ⁻¹
ν C=O	1712, 1732
ν C-O-C	1280, 1269
ν Ar C-C	1500, 1593
ν Ar C-H	3059
(Ar)C-O-C(Ar)	1068, 1103
Плоскостные деформационные колебания Ar C-H 1,4 замещ.	1014, 1165, 952
Внеплоскостные деформационные колебания Ar C-H 1,4 замещ.	875, 848, 763, 694, 625
δ C(CH ₃) ₂	1365, 1385
δ R-OH	1423, 1238, 1203
Внутри- и межмолекулярные R-O(-H)	3429

В олигоэфирах E1 и E2 валентные колебания карбонильной группы проявляются в области 1712-1736 см^{-1} , а у мономеров - 4,4'-оксибисбензойной кислоты (1674, 1658 см^{-1}) и 4-гидроксибензойной кислоты (1684 см^{-1}), и не наблюдается полоса 1354 см^{-1} , соответствующая деформационным колебаниям O-H у мономеров. что, свидетельствует об образовании сложноэфирной группы. Также об ее образовании свидетельствуют полосы в области 1288, 1277, 1253 см^{-1} у олигоэфира E1 и 1280, 1269 см^{-1} у олигоэфира E2, соответствующие валентным колебаниям связей C(O)-O и O-C-C.

Колебания ароматического скелета практически не смещаются из области 1500-1600 см^{-1} . Плоскостные деформационные колебания Ar C-H с 1,4-замещением проявляются полосами 1010, 1161, 1196, 949 см^{-1} (E1) и 1014, 1165, 952 см^{-1} (E2), а также внеплоскостные колебания Ar C-H при 875, 848, 829, 690, 613 см^{-1} у образца E1 и 875, 848, 763, 694, 625 см^{-1} у образца E2.

На спектрах обоих олигоэфиров появляется отдельный дуплет в области 1068, 1099 см^{-1} (у образца E1) и 1068-1103 см^{-1} (у образца E2), характеризующий колебания (Ar)C-O-C(Ar) в скелете 4,4'-оксибисбензойной кислоты.

У олигоэфира E2 также фиксируются валентные колебания водорода ν Ar C-H при 3059 см^{-1} , у олигоэфира E1, вероятно, данная полоса слилась с широкой полосой R-O(-H) колебаний. Также на спектре олигоэфира E2 присутствуют полосы 1365, 1385 см^{-1} , отвечающие за деформационные колебания метильных групп δ C(CH₃)₂.

Также на спектре присутствуют малоинтенсивные полосы 1423, 1385, 1304 см^{-1} (E1) и 1423, 1238, 1203 см^{-1} (E2), а также 3418 (E1), 3429 (E2) см^{-1} , связанные, соответственно, с колебаниями группы C-O-H, а также соответствующие внутри- и межмолекулярным R-O(-H) колебаниям.

3.5.2 Термические свойства

На рисунке 3.67 изображены термогравиметрические кривые образцов олигоэфиров E1 и E2. Температура 10% процентной потери массы T_{10} были найдены по ТГА-кривым.

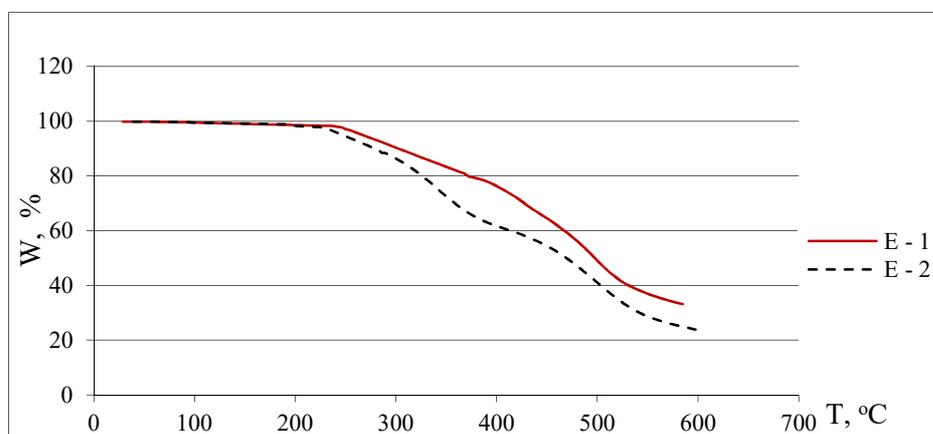


Рисунок 3.67 -Термогравиметрические кривые образцов олигоэфиров E1 и E2

Для определения температуры максимальной скорости термодеструкции T_{dm} были предварительно построены дифференциальные ТГ, температура точки максимума на которых принималась за T_{dm} (рисунок 3.68).

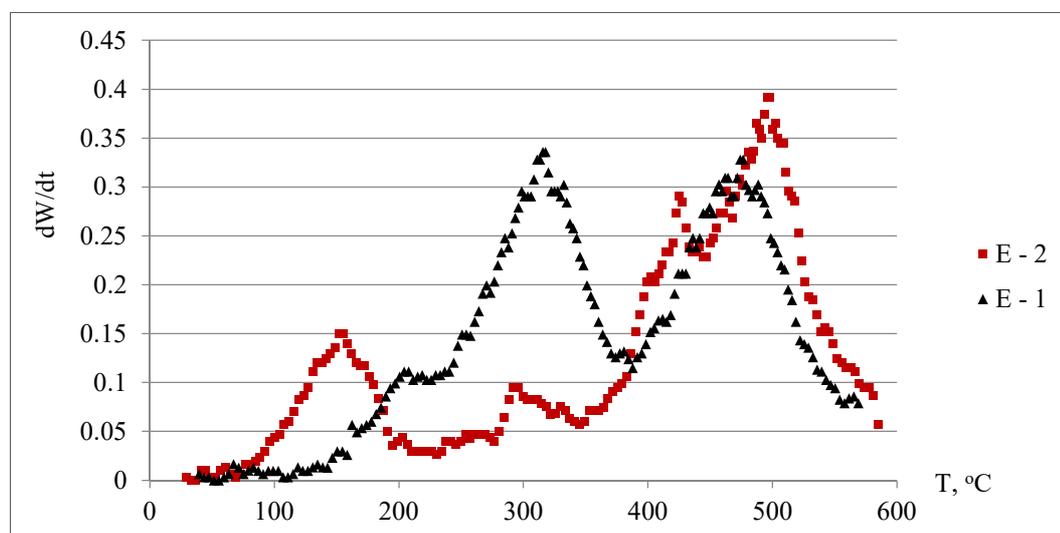


Рисунок 3.68 – Дифференциальная ТГ образцов олигоэфиров E1 и E2

Для полученных олигомеров энергия активации определялась по углу наклона графика зависимости $\ln \left[\ln \left(\frac{w_0}{w} \right)^{-1} \right]$ от θ (рисунок 3.69).

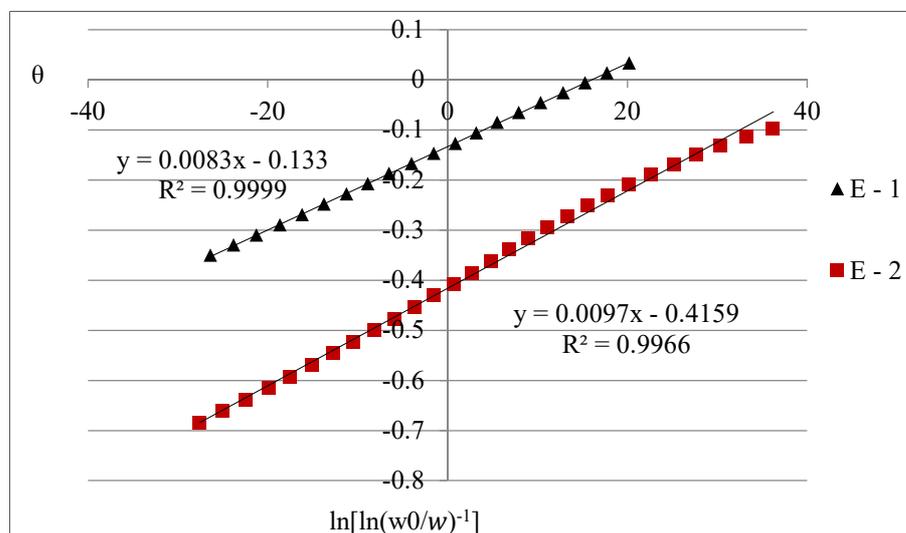


Рисунок 3.69 - График зависимости $\ln \left[\ln \left(\frac{w_0}{w} \right)^{-1} \right]$ от θ олигоэфиров E1 и E2

Процент потери веса образца олигоэфира E2 несколько выше, чем у образца олигоэфира E1 при равных скоростях нагрева, что связано скорее всего с низкой молекулярной массой образца E2. Температура максимальной скорости потери массы T_{dm} и энергия активации термодеструкции E_a приведены в таблице 3.19.

Таблица 3.19 - Результаты ТГА для образцов олигоэфиров E1 и E2.

Образец	T_{10} , °C	E_a , кДж/моль
E1	195	47,32
E2	253	38,21

3.5.3 Фазовые переходы

На рисунке 3.70 изображена термограмма ДСК образца олигоэфира E1.

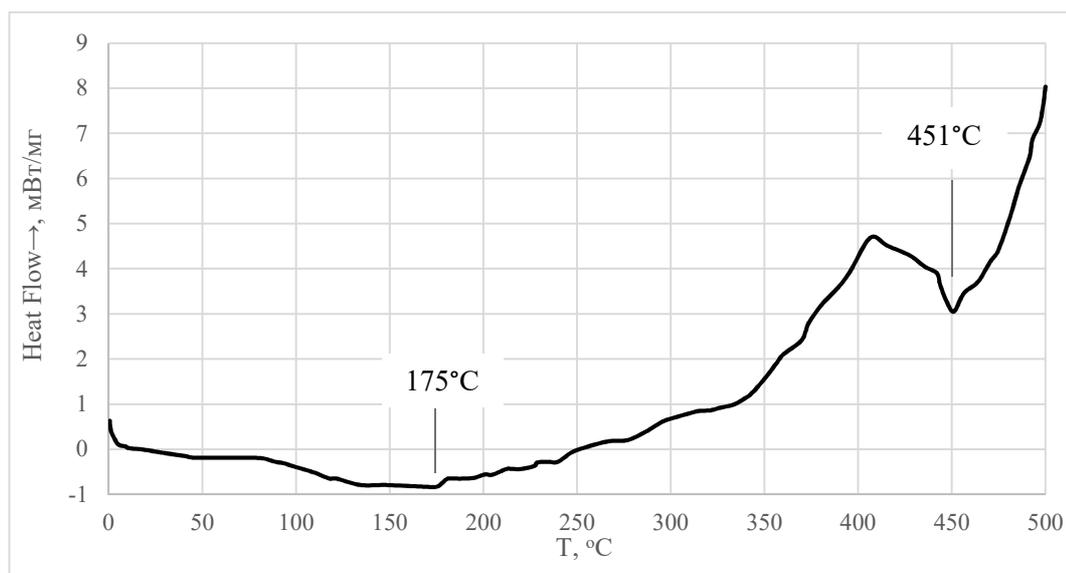


Рисунок 3.70 - Термограмма ДСК образца олигоэфира E1

На термограмме образца E1 присутствует слабовыраженный переход с максимумом при температуре 175 °C, вероятно связанный с плавлением одной из кристаллических фаз образца. На картине ПОМ свыше 180°C фиксировалось подплавление части образца, связанного с данным переходом. При 451°C, согласно термограмме E1, происходит изотропизация образца, что не удалось зафиксировать с помощью ПОМ, ввиду ограничения температуры нагрева. Оптической активности не наблюдалось на протяжении всего цикла нагрева. Далее свыше 475°C происходит деструкция образца, что также подтверждается данными ТГА. Таким образом, олигоэфир E1 имеет чрезмерно жесткоцепную структуру, что обеспечивает ему высокую термическую стойкость, но приводит к отсутствию мезофазы, а также смещает температуру плавления близко к зоне деструкции [168].

На рисунке 3.71 изображена термограмма ДСК образца олигоэфира E2.

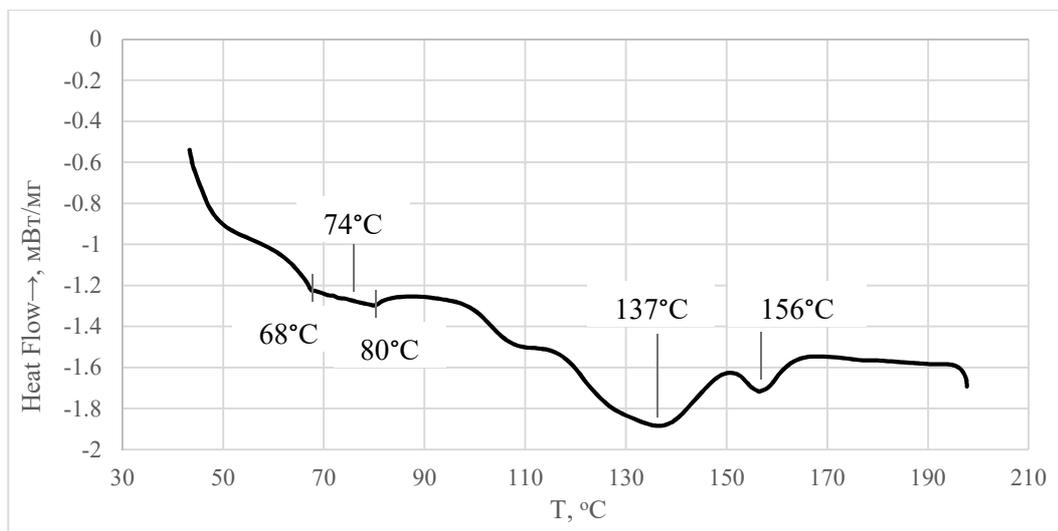


Рисунок 3.71 - Термограмма ДСК образца олигоэфира E2

На термограмме образца E2 наблюдается переход из стеклообразного в высокоэластическое при температуре 74°C. Эндотик с максимумом при температуре 137°C, соответствующий переходу олигоэфира в ЖК состояние, что подтверждалось данными поляризационной микроскопии, исчезновение мезофазы, согласно ПОМ, происходит при 160°C, это подтверждается эндотиком плавления 156 на термограмме ДСК.

Снимки расплава олигоэфира E2 в поляризованном свете приведены на рисунке 3.72. Интервал существования мезофазы, согласно данным поляризационной микроскопии 110-160°C. При 110°C начинается подплавление и точно проявляется оптическая активность.

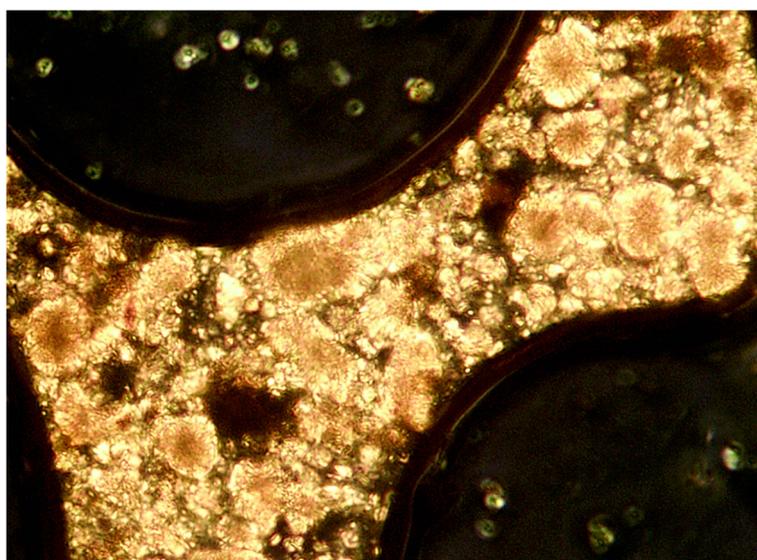


Рисунок 3.72 – Микрофотография образца олигоэфира E2 в поляризованном свете, T=180°C, 500-кратное увеличение

Максимально интенсивная оптическая активность фиксировалась при температурах 125-150°C. Расплав олигоэфира E2 четко показывал нематическую нитевидную структуру. При температуре 160°C наблюдалась полная изотропизация расплава.

3.5.4 Выводы

Показано, что 4,4'-оксибисбензойная кислота является мезогеном. Наравне с терефталевой кислотой она повышает жесткость цепи макромолекулы олигомера, а наличие кислорода между двумя фенильными фрагментами выступает в роли гибкого спейсера, что регулирует мезогенные свойства. Однако в случае образца E1 добавление гидрохинона нарушает оптимальное соотношение мезогенов и гибких спейсеров, что приводит к отсутствию жидкокристаллического состояния для образца олигоэфира E1, а также смещению температуры плавления в область деструкции. Показано, что использование 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропана в качестве мономера способствует снижению межмолекулярного взаимодействия и определяет наличие ЖК фазы образца E2 и снижает температуру плавления.

Олигоэфиры E1 и E2 обладают умеренными значениями показателей термодеструкции. Благодаря наличию реакционноспособных концевых групп олигоэфиры могут подвергаться постполиконденсации во время переработки в изделие.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Синтезированы жидкокристаллические ароматические олигоэфирные на основе 4-гидроксibenзойной кислоты, дикарбоновых ароматических кислот (терефталевая, изофталевая, 2,2'-дифеновая, 4,4'-оксибисбензойная кислоты), нафтола (1,5-дигидроксиафталин) и фенолов (2,2-бис(4-гидроксифенил)пропан, гидрохинон), определены оптимальные условия их синтеза (особенности температурного режима каждой стадии, временные промежутки между стадиями, обеспечение необходимого вакуума).

2. Установлена взаимосвязь между составом, строением и свойствами. Показано, что возможность образования жидкокристаллического состояния синтезированных олигоэфиров определяется оптимальной комбинацией мезогенов, гибких спейсеров и фрагментов, создающих изгибы в основной цепи, как это наглядно показано на примере терефталевой, изофталевой, 2,2'-дифеновой, 4,4'-оксибисбензойной кислот, а также 1,5-дигидроксиафталина, 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропана и гидрохинона.

3. Выявлено, что введение в качестве изогнутых фрагментов изофталевой, 2,2'-дифеновой кислот, 1,5-дигидроксиафталина уменьшает значение персистентной длины полимерной цепи и дестабилизирует мезофазу. Данное обстоятельство объясняет отсутствие мезоморфных свойств в большей части образца Д1, в котором наличие фрагментов 2,2'-дифеновой кислоты увеличивало поперечный диаметр макромолекулы, а также отсутствие мезофазы в образцах С1 и Д2. На примере образца Е1 показано, что сочетание 4,4'-оксибисбензойной кислоты и гидрохинона приводит к превалированию в цепи макромолекулы олигомера жестких линейных фрагментов, что также нивелирует жидкокристаллическое состояние.

4. Показано, что среди синтезированных олигоэфиров жидкокристаллическое состояние лучше всего реализовано в образцах Б1, Б2, С2, Е2, где создано оптимальное соотношение мезогенов и гибких спейсеров. Установлено, что наиболее широкий интервал существования стабильной мезофазы выявлен у олигоэфиров Б2 (129°C) и С2 (136°C). Данное свойство определяет технологический интерес и полезно для варьирования параметров переработки, синтезированных олигоэфиров.

5. Установлено, что у образцов олигоэфиров на основе 4-гидроксibenзойной кислоты в синтезах которых участвовал фенол (А2) наблюдаются высокие значения молекулярной массы, энергии активации термодеструкции, большой выход продукта относительно образцов олигоэфиров, полученных без участия в реакции фенола (А1). Эти данные свидетельствуют о том, что наличие фенола в реакционной системе повышает реакционную способность исходных мономеров и не дает прохождению побочных реакций декарбоксилирования. При этом методом

ИК-спектроскопии установлено, что структуры образцов поли(п-оксибензоил)а, полученных разными способами, практически не отличаются.

6. Кинетические исследования показывают, что энергия активации реакции поликонденсации фенилового эфира 4-ГБК находится в пределах значений энергии активации реакции с участием ацетоксибензойной кислоты, полученных из литературных данных.

7. Олигоэфиры демонстрируют достаточно высокие термические и эксплуатационные характеристики. И в связи с тем, что образцы содержат реакционноспособные концевые группы, термообработка образцов, повысит их термическую стабильность. При этом, наличие мезофазы позволяет перерабатывать данный класс полимеров ниже температуры изотропизации.

Показана возможность использования диметилацетамида, диметилсульфооксида, серной кислоты в качестве растворителей для достижения лиотропного состояния синтезированных олигоэфиров, которое представляется как альтернатива для переработки данных олигоэфиров.

8. Придание жидкокристаллического состояния термостойким олигоэфирам открывает новые возможности в их эксплуатационных характеристиках: повышение ориентационных характеристик, минимизация термодеструкции при переработке, улучшение условий переработки и др. Благодаря термостабильности и наличию мезофазы олигоэфиры на основе 4-ГБК могут применяться в качестве суперконструкционного термостойкого материала специального назначения.

9. На основании данной диссертационной работы на предприятии АО «МИПП НПО Пластик» опытно внедрены в производство жидкокристаллические олигоэфиры 4-гидроксибензойной кислоты. Изготовлены экспериментальные пленки толщиной $30 \pm 1,5$ микрон методом плоскощелевой экструзии. Полученные пленки проявляют анизотропные диэлектрические свойства, обусловленные наличием жидкокристаллического состояния во время переработки.

Перспективным направлением дальнейших исследований является комплексное изучение физико-механических свойств, реологических характеристик, а также создание композиционных и высоконаполненных материалов на основе ароматических ЖК полиэфиров, которые в комплексе принесут новые свойства материалам на их основе.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ПМ – полимерный материал;

ПКМ – полимерный композиционный материал;

ЖК – жидкокристаллический;

4-ГБК – 4-гидроксibenзойная кислота;

ПОБ – параоксibenзойная кислота;

ЖКП – жидкокристаллические полимеры;

ДМСО – диметилсульфоксид;

ДМАА – диметилацетамид

ИПС – изопропиловый спирт

ДТМ – дитолилметан;

ТГА – термогравиметрический анализ;

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия;

ПОМ – поляризационная оптическая микроскопия;

РСА – рентгеноструктурный анализ;

ЯМР – ядерный магнитный резонанс;

ИК – инфракрасный;

ММ – молекулярная масса

ИФК – изофталевая кислота;

ТФК – терефталевая кислота;

T_{10} – температура потери 10% начальной массы;

T_{\max} – температура максимальной потери массы;

E_a – энергия активации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы / Ю.А. Михайлин. – 2-е изд. испр. и доп. – Спб.: НОТ, 2010. – 822 с.
2. Михайлин Ю.А. Показатели огнестойкости ПМ и методы их определения / Ю. А. Михайлин // Полимерные материалы: изделия, оборудование, технология. – 2011. – №7(146). – С. 38–40.
3. Михайлин Ю.А. Показатели огнестойкости полимерных материалов и методы их определения / Ю.А. Михайлин // Полимерные материалы. – 2011. – №8. – С. 32–36.
4. Хасбулатова З.С. Полиэфирсы на основе производных п-оксибензойной и фталевых кислот / З.С. Хасбулатова // Пластические массы: синтез и технология. – 2009. – №4. – С. 20–23.
5. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы / Ю.А. Михайлин. – СПб.: Профессия, 2006. – 624 с.
6. Платэ, Н.А. Жидкокристаллические полимеры / Н.А. Платэ, В.П. Шибает // Наука и человечество: международн.ежегодник. – М.: Знание, 1983. – 283–298 с.
7. Бюллер К. У. Тепло- и термостойкие полимеры / К. У.Бюллер; пер. с нем. Н. В. Афанасьева, Г. М. Цейтшна; под ред. Я. С. Выгодского. – М.: Химия, 1984. – 1050 с.
8. Михайлин Ю.А. Термоустойчивость пластиков конструкционного назначения. / Ю.А. Михайлин, Л.П. Кобец, В.М. Василевский и др.; под ред. Е.Б. Тростянской. – М.: Химия, 1980. – 88–92 с.
9. Levine H.H. High temperature structural adhesives for the future / H.H. Levine // Industrial & Engineering Chemistry. – 1962. – V.54 – №3. – P. 22–25.
10. Cassidy P.E. An Overview of Polymers For Harsh Environments; Aerospace, Geothermal and Undersea / P.E. Cassidy, N.C. Fawcett // Encyclopedia of Chemical Technology. – 1982. – V18. – P. 704.
11. Cassidy P.E. Polyethers derived from bisphenols and highly fluorinated aromatics / A.J. Irvin, C.J. Neef, K.M. Kane, P.E. Cassidy, G.Tullos, St. A.K. Clair // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 1992. – V.30. – №8. P.1675–1679.
12. Cassidy P.E. Heat-Resistant Polymers / P.E. Cassidy, T.M. Aminabhavi, V.S. Reddy // John Wiley & Sons: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2000. – 25 p.
13. Афанасьев Н.В. Термостойкость полимерных материалов: Учеб. пособие / Н.В. Афанасьев. Самара: Самар, гос. аэрокосм, ун-т, 1995. – 24 с.
14. Бабаевский П.Г. Полимер-полимерные композиции: термопласты конструкционного назначения / П.Г. Бабаевский; под ред. Е.Б. Тростянской. – М.: Химия, 1975. – 141–186 с.

15. Миньков Д.В. Новые направления в повышении качества параарамидных волокон отечественных производителей / Д. В. Миньков, О. М. Башкиров, В. Т. Логинов, М. Д. Миньков и др. // Химические волокна. – 2006. – № 1. – С. 17–20.
16. Грасси Н., Скотт Дж. Деструкция и стабилизация полимеров, пер. с англ. / Н. Грасси, Дж. Скотт под ред. Г.Е. Заикова. М.: Мир, 1988. – 246 с.
17. Коршак В.В. Термостойкие полимеры / В.В. Коршак. – М.: Наука, 1969. – 411 с.
18. Коршак В.В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров. М.: Наука, 1970. – 420 с.
19. Михайлин Ю.А. Полимерные материалы на основе полифениленоксида / Ю.А. Михайлин // Полимерные материалы. – 1999. – № 6. – С. 5.
20. Милицкова Е.А. Ароматические полисульфоны, полиэфир(эфир)кетоны, полифениленоксиды и полисульфиды / Е.А Милицкова, С.Б. Артемов С.Б. – М.: НИИТЭХИМ, 1990. – 105 с.
21. Хасбулатова З. С. Ароматические полисульфоны / З. С. Хасбулатова // Пластические массы. – 2009. – №4. – С. 20–23.
22. Seymour Gerald R.B. The Development of Polysulfone and Other Polyarylethers / Seymour Gerald R.B., Kirshenbaum S. // High Performance Polymers: Their Origin and Development. Springer, – 1986. – P. 423.
23. Хараев А.М. Модифицированные ароматические полиэферы / А.М. Хараев и др. // Научный альманах. – 2015, – Т.12. – №10–3. – С. 385–388.
24. Thorwirth R. Aromatische polyetherketone mit funktionellen seitenketten: synthese, modifizierung und eigenschaften: Inaugural–dissertation / R. Thorwirth. Bergischen Universitait – Gesamthochschule Wupertal. – Wupertal. 1999. – P. 185.
25. Соколов Л.Б. Термостойкие ароматические полиамиды / Л.Б. Соколов, В.Д. Герасимов, В.М. Савинов, В.К. Беляков. М.: Химия, 1975. – 256 с.
26. Mehdipour–Ataei S. Heat Resistant Polymers / S. Mehdipour–Ataei, Z. Tabatabaei–Yazdi // John Wiley & Sons: Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 2015. – P. 1–31.
27. Odian J. Principals of Polymerization / J. Odian // New Jersey: John Wiley & Sons, 2004. – P. 36.
28. Rogers M.E. Synthetic Methods in step–growth Polymers / M.E. Rogers, T.E. Long // New Jersey: John Wiley & Sons, 2003. – P. 1–16.
29. Baumgartel H. Liquid Crystals / H. Baumgartel, E.U. Franck, W. Grunbein, H. Stegemeyer // New York: Springer, Topics in Physical Chemistry, 1994. – V.3. – 980 p.
30. Thakur V.K. Liquid Crystalline Polymers / V.K. Thakur, M.R. Kessler // Dordrecht, Springer International Publishing. – 2016. – Vol.1. – P. 626.

31. Thakur V.K. Liquid Crystalline Polymers / V.K. Thakur, M.R. Kessler. // Dordrecht, Springer International Publishing. – 2015. – Vol.2. – P.535.
32. Gray G.W. Liquid Crystals & Plastics Crystals / G.W. Gray, P.A. Winsor // New York: John Wiley & Sons, 1974. – V.1. – 856 p.
33. Волохина, А.В. Жидкокристаллические полимеры /А.В. Волохина, Ю.К. Годовский и др. под ред. Н.А. Платэ. – М.: Химия, 1988. – 416 с.
34. Demus D. Handbook of liquid crystals, Fundamentals / D. Demus, J. Goodby, G.W. Gray, H.–W. Spiess, V. Vill // Weinheim; New York; Chichester; Brisbane; Singapore; Toronto: Wiley–VCH, 1998. – V.1. – 950 p.
35. Dierking I. Textures of Liquid Crystals / I. Dierking // Weinheim: Wiley-VCH. – 2003. – 233p.
36. Oswald P. Smectic and columnar liquid crystals. Concepts and physical properties illustrated by experiments / Patrick Oswald, Pawel Pieranski. CRC Press: The Liquid Crystals Book Series, 2006. – 711 p.
37. Блинов Л.М. Жидкие кристаллы: Структура и свойства. / Л.М. Блинов. М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2013. – 480 с.
38. Collyer A.A. Liquid Crystal Polymers: From Structures to Applications / A.A. Collyer // London: Elsevier Applied Science, 1992. – 678 p.
39. Chiellini E. Structure and Transport Properties in Organized Polymeric Materials / E. Chiellini, M. Giordano, D. Leporini // Singapore: World Scientific, 1997. – 489 p.
40. Chung T.S. Encyclopedia of Engineering Materials / T.S. Chung, G.W. Calundann, A.J. East // New York: Marcel Dekker, 1989. –V.2. – 625 p.
41. Jackson W.J. Liquid Crystal Polymers. XI. Liquid Crystal Aromatic Polyesters: Early History and Future Trends / W.J. Jackson // Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics. – 1989. – V.169 №1. P. 23–49.
42. Dobb M.G. Properties and Applications of Liquid–Crystalline Main–Chain Polymers / M.G. Dobb, J.E. McIntyre // Advances in Polymer Science. – 2005. – P. 61–98.
43. Шибяев, В.П. Жидкие кристаллы / В.П. Шибяев // Химическая энциклопедия. – М: Сов.энциклопедия, 1990. – Т.2. – 286–289 с.
44. Шибяев, В.П. Настоящее и будущее жидкокристаллических полимеров/ В.П. Шибяев // Хим.волокна. – 1987. – №3. – С. 4–12.
45. Jaffe M. Thermotropic Liquid Crystalline Polymers / M. Jaffe, S.X. Cheng, T.S. Chung, Y. Freidzon, A.J. East // Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 2018. – P. 1–24.
46. Weiss J.R.A. Liquid–Crystalline Polymers/ J.R.A. Weiss, C.K. Ober // ACS Symposium Series 435. Washington: American Chemical Society, ACS Symposium Series 435, 1990.

47. Lee J.B. Synthesis and liquid-crystalline properties of thermotropic polyurethanes prepared from 1,4-diisocyanates and 4,4'-bis(omega-hydroxyalkoxy)biphenyls / J.B. Lee, T. Kato, T. Yoshida, T. Uryu // *Macromolecules*. – 1993. – V.26. – №19. – P. 4989–4994.
48. East A.J. Thermotropic Poly(Ester-Amides) Based on Naphthalene Monomers / A.J. East, L.F. Charbonneau, G.W. Calundann // *Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics*, 1988. – V.157. – №1. – P. 615–637.
49. Kricheldorf H.R. Liquid-Crystalline Polyimides. 12. Fully Aromatic Thermotropic Poly(Ester-imide)s Derived from Diphenylether-3,3',4,4'-Tetracarboxylic Imide / H.R. Kricheldorf, V. Linzer, De abajo Javier, De la campa J. // *Journal of Macromolecular Science, Part A*. – 1995. – V.32. – №2. – P. 311–330.
50. Kricheldorf, H. R., & Domschke, A. (1994). Polyanhydrides, 6. Thermotropic poly(ester anhydride)s derived from 2,5-bis(alkylthio)terephthalic acids. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 195(3), 957–967.
51. Y.C. Lai *Liquid Crystalline Polymers* / Y.C. Lai, B.T. DeBona, D.C. Prevorsek // Washington: American Chemical Society. CS Symposium Series 435, 1990. – P. 102.
52. Kawabe M. *Liquid Crystalline Polymers* / M. Kawabe, I. Yamaoka, M. Kimura, // Washington: American Chemical Society. CS Symposium Series 435, 1990. – P. 115.
53. Yu L. Conjugated polymers exhibiting liquid crystallinity / L. Yu, Z. Bao // *Advanced Materials*. – 1994. – V.6. – №2. – P. 156–159.
54. Гребенкин М.Ф. Жидкокристаллические материалы / М.Ф. Гребенкин, А.В. Иващенко. – М.: Химия, 1989. – 288 с.
55. Kricheldorf H.R. Synthesis and Characterization of Oligomeric and High Molecular Weight Poly(4-hydroxybenzoate) / H.R. Kricheldorf, G. Schwarz // *Macromolecular Chemistry and Physics* – 1983. – №184. – P. 475–496.
56. U.S. Pat. 3575933 (1971), E.F. Hoegger, J.R. Schaeffgen, and C.W. Stephens; U.S. Pats. 3600350 (1971) and 3671542 (1972), S.L. Lwolek; U.S. Pat. 3943110 (1976), P.W. Morgan (to E.I. du Pont de Nemours & Co., Inc.).
57. Jaffe M. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering* / M. Jaffe. New York: John Wiley & Sons, 1987. – V.7. – 699 p.
58. U.S. Pat. 3637595 (1972), G. Cottis, J. Economy, B.E. Nowak; U.S. Pat. 3759870 (1973), J. Economy, B.E. Nowak (to Carborundum).
59. Economy J. Synthesis and structure of the p-hydroxybenzoic acid polymer / J. Economy, R.S. Storm, V.I. Matkovich, S.G. Cottis, B.E. Nowak // *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*. – 1976. – V.14. – №9. – P. 2207–2224.

60. U.S. Pats. 3778410 (1973), 3804805 (1974), H.F. Kuhfuss and W.J. Jackson Jr.; U.S. Pats. 4153779 (1979), W.J. Jackson, G.G. Gebeau, H F. Kuhfuss, (to Eastman Kodak).
61. Ophir Z. Injection molding of thermotropic liquid crystal polymers / Z. Ophir, Y. Ide // *Polymer Engineering and Science*. – 1983. – V.23. – №14. – P. 792–796.
62. U.S. Pat. 4067852 (1978), 4161470 (1979), 4184996 (1980), G.W. Calundann; U.S. Pat. 4330457 (1982), A.J. East, L.F. Charbonneau, and G.W. Calundann (to Ticona).
63. Calundann G.W., Jaffe M. in *Proceedings of the Robert A. Welch Conferences on Chemical Research: Synthetic Polymers*, –1982. – V.XXVI. – 247 p.
64. Chung T.S. *Advances in Thermotropic LCPs* / T.S. Chung. Pa.: Technomic, Lancaster, 2001. – P. 54.
65. Collyer A.A *Thermotropic liquid crystal polymers for engineering applications* / A.A Collyer // *Materials Science and Technology*. – 1989. – V.5. – №4. – P. 309–322.
66. Economy J. *Thermotropic liquid crystalline polymers for high performance applications* / J. Economy, K. Goranov // *Polymer, Part of the Advances in Polymer Science book series*. – 2005. – V.117. – P. 221–256.
67. Jin J.–I. *Thermotropic main chain polyesters* / J.–I. Jin, C.–S. Kang // *Progress in Polymer Science*. – 1997. – V.22. – №5. – P. 937–973.
68. Han H. *Wholly aromatic liquid–crystalline polyesters* / H. Han // *Progress in Polymer Science*. – 1997. – V.22. – №7. – P. 1431–1502.
69. Shibaev V.P. *LC and Mesomorphic Polymers* / V.P. Shibaev, L. Lam. New York: Springer–Verlag, 1994.
70. Turek D.E. *Processing/property relationships of a thermotropic copolyester: 1. Effect of capillary die aspect ratio* / D.E. Turek, G.P. Simon // *Polymer*. – 1993. – V.34. – №13. – P. 2750–2762.
71. Datta A. *Compatibilization of thermoplastic composites based on blends of polypropylene with two liquid crystalline polymers* / A. Datta // *Polymer*. – 1995. – V.36. – №3. – P. 505–514.
72. Muthusamy A. *Synthesis and Characterization of Liquid Crystalline Polyesters Containing α,β –unsaturated Ketone Moiety in the Main Chain Derived from 2,6–bis(4–hydroxybenzylidene)cyclohexanone* / A. Muthusamy // *J. Polym. Sci., Part A*. – 2013. – V.51. – P. 1707.
73. Al–Muaikel N. *Liquid Crystalline Polymers XIII Main Chain Thermotropic Copoly (Arylidene–Ether)s Containing 4–Tertiary Butyl–Cyclohexanone Moiety Linked with Polymethylene Spacers* / N. Al–Muaikel // *Open J. Org. Polym. Mater*. – 2013. – V.3. – №1. – P. 19.
74. Aly K.I. *Liquid crystalline polymers XII. Main chain thermotropic poly(arylidene–ether)s containing 4–tertiary–butyl–cyclohexanone moiety linked with polymethylene spacers* / K.I. Aly, M.A. Hussein, M.M. Sayed // *Liquid Crystals*. – 2013. – V.40. – №11. – P. 1570–1580.

75. Jeong K.-U. Structures and Phase Transformations of Asymmetric Bent Main-Chain Liquid Crystalline Polyesters / K.-U. Jeong, B.S. Knapp, J.J. Ge, S. Jin, M.J. Graham, H. Xiong, S.Z.D. Cheng // *Macromolecules*. – 2005. – V.38. – №20. – P. 8333–8344.
76. Guo Q.B. Preparation of Main-Chain Thermotropic Polyesters With Two Types of Mesogens Connected Alternatively by Aliphatic Spacers / Q. B. Guo, Y. Huang, Y. Zhang, B. Zhang // *Journal of Macromolecular Science, Part B*. – 2010. – V.50. – №2. – P. 363–375.
78. Babacan, V., Aksoy, S., Yerlikaya, Z., Altinok, H. Thermal and morphological properties of thermotropic liquid-crystalline copolyesters containing poly(ethylene terephthalate), 4-hydroxyphenylacetic acid and main-chain rigid aromatic units / V. Babacan, S. Aksoy, Z. Yerlikaya, H. Altinok // *Polymer International*. – 2010. – P. 210.
79. Knijnenberg, A., Weiser, E.S., St.Clair, T.L., Mendes, E., Dingemans, T.J. Synthesis and Characterization of Aryl Ethynyl Terminated Liquid Crystalline Oligomers and Their Cured Polymers / A. Knijnenberg, E.S. Weiser, T.L. St.Clair, E. Mendes, T.J. Dingemans // *Macromolecules*. – 2006. – V.39. – №20. – P. 6936–6943.
80. Iqbal Mazhar Synthesis and properties of aligned all-aromatic liquid crystal networks / Mazhar Iqbal, Stephen J. Picken, T.J. Dingemans, // *High Perform. Polym.* – 2014. – V.26. – P. 381.
81. Chapoy L.L. Recent Advances in liquid Crystalline Polymers / L.L. Chapoy. London: Elsevier, 1985. – 338 p.
82. Carfagna C. Liquid Crystalline Polymers / C. Carfagna. Capri:Pergamon, – 1994. – 257 p.
83. Patent US 4626557, 1986. J.J. Duska, A.B. Finestone, J.B. Maher.
84. Han H. Wholly aromatic liquid-crystalline polyesters / H. Han // *Progress in Polymer Science*. – 1997. – V.22. – №7. – P. 1431–1502.
85. Economy J. Synthesis and Structure of the p-Hydroxybenzoic Acid Polymer / J. Economy, R.S. Storm, V. I. Matkovich, S.G. Cottis, B.E. Nowak. // *Journal of polymer science: polymer chemistry edition vol.* – 1976. – №14. – P. 2209– 2210.
86. Klepl A. Ueber Zwei Anhydride der Paraoxybenzoësäure (vorläufige Mittheilung) / A. Klepl // *Journal für Praktische Chemie/Chemiker-Zeitung*. –1883. – №28. – P. 194.
87. Хасбулатова З.С. Сложные полиэфиры на основе производных п-оксибензойной кислоты / З.С. Хасбулатова. // *Пластические массы*. – 2010. – №3. – С. 31–36.
88. Хасбулатова З.С. Композиции полиэфиров п-оксибензойной кислоты / З.С. Хасбулатова. // *Пластические массы*. – 2010. – №5. – С. 16–22.
89. Микитаев, А.К. Сополиэфиры и блок-сополиэфиры п-оксибензойной и фталевых кислот / А.К. Микитаев, З.С. Хасбулатова // *Пластические массы*. – 2012. – №5. – С. 27–33.
90. Donald A.M. Liquid Crystalline Polymers / A.M. Donald, A.H. Windle. Cambridge: Cambridge University Press, 1992. – 151 p.

91. Yoon H.N. Synthesis, processing and properties of thermotropic liquid-crystal polymers / H.N. Yoon, L.F. Charbonneau, G.W. Calundann // *Advanced Materials*. – 1992. – V.4. – №3. – P. 206–214.
92. Md. Ilias Ali Development of some liquid crystalline polymers: dissertation for the degree of Doctor of Philosophy: 12.02.13. / Md. Ilias Ali – India: Assam, 2005. – 130 p.
93. Ringsdorf H. Synthesis, structure and properties of liquid crystalline polymers / H. Ringsdorf, A. Schneller // *British Polymer Journal*. – 1981. – V.13. – №2. – P. 43–46.
94. Jackson W.J. Liquid crystal polymers. I. Preparation and properties of *p*-hydroxybenzoic acid copolyesters / W.J. Jackson, H.F. Kuhfuss // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 1996. – V.34. – №15. – P. 3031–3046.
95. Patent US 3804805, 1974. H.F. Kuhfuss, W.J. Jr. Jackson.
96. Jackson W.J. Liquid crystal polymers. I. Preparation and properties of *p*-hydroxybenzoic acid copolyesters / W.J. Jackson, H.F. Kuhfuss // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 1996. – V.34. – №15. – P. 3040.
97. Cheng S.-X. Novel thin-film polymerization and time evolution of liquid crystal texture during polymerization / S.-X. Cheng, T.-S. Chung, S. Mullick // *Chemical Engineering Science*. – 1999. – V.54. – №5. – P. 663–674.
98. Liu J. Morphology of solution- and melt-polymerized poly(*p*-oxybenzoate/2,6-naphthoate) copolymers: Single crystals, disclination domains, and superlattices / J. Liu, F. Rybnikar, P.H. Geil // *Journal of Macromolecular Science, Part B*. – 1996. – V.35. – №3–4. – P. 375–410.
99. Lucero A. Lamellar macrocrystals of nascent liquid crystal polymers / A. Lucero, F. Rybnikar, T.-C. Long, J. Liu, P.H. Geil, B. Wall, J.L. Koenig // *Polymer*. – 1997. – V.38. – №17. – P. 4387–4399.
100. Rybnikar F. Morphology of nascent melt polymerized poly(2,6-oxynaphthoate/*m*-oxybenzoate) copolymer / F. Rybnikar, B.-L. Yuan, P. Geil // *Polymer*. – 1994. – V.35. – №9. – P. 1831–1845.
101. Cheng S.-X. Effects of monomer structures on the evolution of liquid-crystal texture and crystallization during thin-film polymerization / S.-X. Cheng, T.-S. Chung, S. Mullick // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 1999. – V.37. – №21. – P. 3084–3096.
102. Cheng, S.-X., Configuration effects of ortho, meta, and para linkages on liquid crystallinity during thin-film polymerization of poly(ester-amide)s / S.-X. Cheng, T.-S. Chung // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 2000. – V.38. – №17. – P. 2221–2231.
103. Liu C. Annihilation kinetics of liquid crystal defects / C. Liu, M. Muthukumar // *The Journal of Chemical Physics*. – 1997. – V.106. – №18. – P. 7822–7828.
104. Ding D.-K. Structures of Point Integer Disclinations and Their Annihilation Behavior in Thermotropic Liquid Crystal Polyesters / D.-K. Ding, E.L. Thomas // *Molecular Crystals and Liquid*

Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 1994. – V.241. – №1. – P. 103–117.

105. Gunther J. Curvature driven relaxation of disclination loops in liquid crystals / J. Gunther, E.L. Thomas, S. Clingman, C.K. Ober // *Polymer*. – 1998. – V.39. – №19. – P. 4497–4503.

106. Cheng, S.–X. Dynamic Responses of a Thermotropic Main–Chain Liquid Crystalline Polyester during Polymerization under Electric Fields / S.–X. Cheng, T.–S. Chung // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2000. – V.104. – №45. – P. 10506–10512.

107. Liu T. Transmission Electron Microscopy Observations on Lamellar Melting of Cold–Crystallized Isotactic Polystyrene / T. Liu, J. Petermann, C. He, Z. Liu, T.–S.Chung // *Macromolecules*. – 2001. – V.34. – №13. – P. 4305–4307.

108. Lenz R.W. Liquid crystal polymers. 3. Thermotropic rigid aromatic copolyesters with bisphenol spacers / R.W. Lenz, J.I. Jin // *Macromolecules*. – 1981. – V.14. – №5. – P. 1405–1411.

109. Blundell D. J. The Effect of Chain–kinks on the Phases and Structure of a Series of Thermotropic Liquid Crystal Polyesters Prepared by a Novel Non–aqueous Dispersion Route / D. J. Blundell, R. A. Chivers, W. A. MacDonald // *High Performance Polymers*. – 1989. – V.1. – №2. – P. 97–108.

110. Williams P.A. Kinetics of the Polymerization of 4–Acetoxybenzoic Acid and 6–Acetoxy–2–naphthoic Acid / P.A. Williams, X. Han, A.B. Padias, H.K. Hall // *Macromolecules* – 1996. – №29. – P. 1874–1879.

111. Chang Y.–M. Synthesis and characterization of segmented copolymers of aromatic polyether sulfone and thermotropic liquid crystalline poly(oxy–1,4–phenylenecarbonyl–co–oxy–2,6–naphthaloyl) / Y.–M. Chang, C.–S. Hsu, M.–C. Liu // *Materials Chemistry and Physics*. – 1996. – V.43. – №3. – P. 250–255.

112. Guan Q. Flexible all–aromatic polyesterimide films with high glass transition temperatures / Q. Guan, B. Norder, T.J. Dingemans // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2017. – V.134. – №18.

113. Wilsens C.H.R.M. Thermotropic Polyesters from 2,5–Furandicarboxylic Acid and Vanillic Acid: Synthesis, Thermal Properties, Melt Behavior, and Mechanical Performance / C.H.R.M. Wilsens et al. // *Macromolecules*. – 2014. – V.47. – №10. – P. 3306–3316.

114. Jin X. Synthesis and characterization of potentially biodegradable thermotropic polyesters based on p–hydroxybenzoic acid and glycolic acid / X. Jin, C. Carfagna, L. Nicolais, R. Lanzetta // *Polymer Chemistry*. – 1994. – V.32. – №16. – P. 3115–3122.

115. Мизеровский Л.Н. К термодинамике реакции сополиконденсации 4–ацетокси–бензойной и 6–ацетокси–2–нафтойной кислот / Л.Н. Мизеровский, Л.В. Ханзутина, А.К. Кузнецов // *Химические волокна*. – 1997. – №5. – С. 21–24.

116. Erdemir A. B. Thermotropic polyesters: structure of oriented poly(p-oxybenzoate-co-p-phenylene isophthalate)s / A. B. Erdemir, D. J. Johnson, I. Karacan, J. G. Tomka // *Polymer*. – 1988. – V.29. – №4. – P. 597–604.
117. Hsiue L.-T. Preparation and characterizations of thermotropic copolyesters of p-hydroxybenzoic acid, sebacic acid, and hydroquinone / L.-T. Hsiue, M. Ma Chen-Chi, H.-B. Tsai // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1995. – V.56. – №4. – P. 471–476.
118. Nagata M. Synthesis and Properties of Copolyesters Based on Hydroquinone, Sebacic Acid and p-Hydroxybenzoic Acid / M. Nagata // *High Performance Polymers*. – 2001. – V.13. – № 2. – P. 265–274.
119. Wei P. Synthesis and Characterization of Novel Thermotropic Aromatic-Aliphatic Biodegradable Copolyesters Containing D,L-Lactic acid (LA), Poly(butylene terephthalate) (PBT) and Biomesogenic Units / P.Wei et al. // *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. – 2014. – V.53. – №16. – P. 1697–1705.
120. Matsusaki M. Enhanced effects of lithocholic acid incorporation into liquid-crystalline biopolymer poly(coumaric acid) on structural ordering and cell adhesion / M. Matsusaki, T.H. Thi, T. Kaneko, M. Akashi // *Biomaterials*. – 2005. – V.26. – №32. – P. 6263–6270.
121. Du J. Biodegradable liquid crystalline aromatic/aliphatic copolyesters. Part I: Synthesis, characterization, and hydrolytic degradation of poly(butylene succinate-co-butylene terephthaloyldioxy dibenzoates) / J. Du, Y. Zheng, L. Xu // *Polymer Degradation and Stability*. – 2006. – V.91. – №12. – P. 3281–3288.
122. Iannelli P. Structures of Poly(P-Hydroxybenzoic Acid) (Phba) at Ambient-Temperature / Iannelli P, Yoon DY // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 1995. – Vol.33, №.6. – P. 977–983.
123. Lieser G. J. Polymer single crystals of poly(4-hydroxybenzoate). II. A contribution to crystal structure and polymorphism / G. J. Lieser. // *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* banner. – 1983. – V.21. – №9. – P. 1611–1633.
124. Hsiao B. S. Study of a thermotropic liquid-crystalline polyester at elevated pressures / B. S. Hsiao, M. T. Shaw, E. T. Samulski // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 1990. – V.28. – №2. – P. 189–202.
125. Johnson D. J. Thermotropic polyesters: structure of poly(p-oxybenzoate-co-m-phenylene terephthalate) fibres / D. J. Johnson, I. Karacan, J. G. Tomka // *Polymer*. – 1993. – V.34. – №8. – P. 1749–1754.
126. Huh S.M. Synthesis and Characterization of Wholly Aromatic Polyesters Derived from 6-Hydroxy-5-phenyl-2-naphthoic Acid or 4'-Hydroxy-3'-phenylbiphenyl-4-carboxylic Acid and 4-Hydroxybenzoic Acid / S.M. Huh, J.I. Jin // *Macromolecules*. – 1997. – V. 30. – №10. – P. 3005–3013.

127. Kricheldorf H.R. C. New polymer syntheses. XCVI. Star-shaped LC-polyesters derived from n-(4-hydroxyphenyl)propionic acid and 4-hydroxybenzoic acid / H.R. Kricheldorf, T. Stukenbrock, C. Friedrich // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 1998. – V. 36. – №9. – P. 1387–1395.
128. Kricheldorf H.R. New polymer syntheses. Hyperbranched LC-polyesters based on n-(4-hydroxyphenyl)propionic acid and 4-hydroxybenzoic acid / H.R. Kricheldorf, T. Stukenbrock, C. Friedrich // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 1998. – V.36. – №9. – P. 1393–1405.
129. Kricheldorf H.R. New polymer syntheses: 10. Syntheses of high molecular weight poly(4-hydroxybenzoate)s by bulk condensations of 4-hydroxybenzoic acids / H.R. Kricheldorf, G. Schwarz // *Polymer*. – 1984. – V.25. – №4. – P. 520–528.
130. Higashi F. Aromatic polyesters obtained directly from hydroxybenzoic acids by hexachlorocyclotriphosphatriazene (PNC) in pyridine / F. Higashi, K. Kubota, M. Sekizuka, M. Higashi // *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*. – 1981. – V.19. – №11. – P. 2681–2687.
131. Chung T.–S. Thermal analysis of vectra B950 liquid crystal polymer / T.–S. Chung, M. Cheng, P.K. Pallathadka, S.H. Goh // *Polymer Engineering & Science*. – 1999. – V.39. – №5. – P. 953–962.
132. Jin X. Thermal decomposition behavior of main-chain thermotropic liquid crystalline polymers, Vectra A-950, B-950, and Xydar SRT-900 / X. Jin, T.–S. Chung // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1999. – V.73. – №11. – P. 2195–2207.
133. Bagheri Massoumeh Synthesis and Characterization of Main Chain Liquid Crystalline Polyesters Containing 2,5-Bis(4-hexyloxybenzoyloxy)hydroquinone and Terephthalate Units / Massoumeh Bagheri, Reza Zahedi Rad // *Iranian Polymer Journal*. – 2006. – V.15 – №6. – P. 477–486.
134. Park G.T. Thermotropic Liquid Crystalline Polymers with Various Alkoxy Side Groups: Thermal Properties and Molecular Dynamics / G.T Park, J.–H. Chang, A.R. Lim // *Polymers*. – 2019. – V.11. – №6. – P.992.
135. Ober C. Liquid-crystalline polymers. 12. Polyesters with either alternating or random orientation of mesogenic units / C. Ober, R.W. Lenz, G. Galli, E. Chiellini // *Macromolecules*. – 1983. – V.16. – №7. – P. 034–1036.
136. Jannesari Ali Synthesis of Main Chain Liquid Crystalline Polyesters Based on Mesogenic Monomers with Controlled Transition Temperatures / Ali Jannesari, S. Reza Ghaffarian, Majid Abdouss Faramarz Afshar Taromi, Naser Mohammadi, Behrouz Ranjbarfar, Zahra Ranjbar // *Iranian Polymer Journal*. – 2004. – V. 13. – №2. – P. 121–130.
137. Kihara M. Preparation of Poly(p-oxybenzoyl) Crystals Using Direct Polymerization of p-Hydroxybenzoic Acid in the Presence of Boronic Anhydrides / M.Kihara, S.Kohama, S.Umezono,

K.Wakabayashi // Journal of polymer Science Part A Polymer Chemistry. – 2011. – №49(5). – P. 1088–1096.

138.Vulic I. Kinetic analysis of the melt acidolytic (Co) polycondensation of fully aromatic polyesters / Vulic I., Schulpen T. // Journal of Polymer Science. –1992. – vol. 30(issue 13), – P. 2725–2734 pp.

139. Mathew J. Catalytic synthesis of poly(4-oxybenzoate) by melt polymerization: a detailed kinetic study. / J. Mathew, R.V. Bahulekar, R.S. Ghadage, C.R. Rajan // Macromolecules. –1992. – P. 7338–7346.

140. Дехант И. Инфракрасная спектроскопия полимеров / И. Дехант, Р. Данц, В. Киммер, Р. Шмольке; под ред. И. Деханта. ГДР, 1972. – Пер. с нем., под ред. канд. хим. наук Э.Ф. Олейника. – М.: Химия, 1976. – 472 с.

141. Салин А.В. Применение одно- и двумерной спектроскопии ядерного магнитного резонанса для определения строения органических, элементоорганических и макромолекулярных соединений: Учебное пособие / А.В. Салин. – Казань: Казанский университет, 2016. – 196 с.

142. Костенко О.В. Рентгеноструктурный анализ полимеров: метод. указания к лаб. раб. / О.В. Костенко, Н.М. Иголинская, О.В. Касьянова. – Кемерово, 2007. – 18 с.

143.Костенко О.В. Термические методы исследования полимеров: метод. указ-я к лаб. раб. / О.В. Костенко, Н.М. Иголинская, О.В. Касьянова. – Кемерово, 2007. – 31 с.

144. Horowitz Н.Н. A new analysis of thermogravimetric traces / Н. Н. Horowitz, G. Metzger // Analytical Chemistry. – 1963. – P.1464–1468.

145. Костенко О.В. Основы дифференциальной сканирующей калориметрии: метод. указ-я к лаб. раб. / Костенко О.В. – Кемерово, 2007. – 24 с.

146. Карбушева Д.В. Исследование термических свойств полиэфира на основе 4-гидроксibenзойной кислоты / Д.В. Карбушева, Е.В. Шорников, С.В. Гришин, Л.К. Каримова, А.И. Ахметшина, Т.Р. Дебердеев // Вестник технологического университета. – 2021. – №5. – С. 26–30.

147. Дебердеев Т.Р. Влияние реакционных условий на термическую стабильность поли-п-оксибензоила / Т.Р. Дебердеев, Л.К. Каримова, А.И. Ахметшина, С.В. Гришин, Н.Р. Галихманов, Э.К. Игнатьева, Р.Я. Дебердеев // VIII Международная конференция «Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология. («Композит–2019»)»: Сборник трудов. – 2019. – С. 70–73.

148. Дебердеев Т.Р. Термостойкие ароматические полиэферы на основе 4-гидроксibenзойной кислоты / Т.Р. Дебердеев, Л.К. Каримова, А.И. Ахметшина, С.В. Гришин, Галихманов Н.Р., Дебердеев Р.Я., Игнатьева Э.К. // VII Всероссийская научная конференция

«Физикохимия полимеров и процессов их переработки»: Сборник научных работ. –2019. – С. 88–89.

149. Дебердеев Т.Р. Термические и мезоморфные свойства ароматических полиэфиров на основе 4–гидроксibenзойной кислоты / Т.Р. Дебердеев, Э.К. Игнатъева, Л.К. Каримова, А.И. Ахметшина, С.В. Гришин, Н.Р. Галихманов, Р.Я. Дебердеев // XVIII Международная конференция по химии и физикохимии олигомеров «ОЛИГОМЕРЫ–2019»: Сборник трудов. – 2019. – Т.2. – С. 95.

150. Deberdeev T.R. Thermotropic copolyesters based on polyethylene terephthalate and 4–hydroxybenzoic acid for high modulus fibers / T.R. Deberdeev, A.I. Akhmetshina, S.V. Grishin // Key Engineering Materials. – 2021. – V. 1942. – №5. – P. 320–328.

151. Гришин С.В. Термические и мезоморфные свойства сополиэфиров на основе 4–гидроксibenзойной кислоты / С.В. Гришин, Д.В. Кочемасова, Л.К. Каримова, А.И. Ахметшина, Т.Р. Дебердеев // Сборник тезисов докладов V Всероссийской молодежной конференции «Достижения молодых ученых: химические науки». – 2020. – С. 317–319.

152. Карбушева Д.В. Фазовые переходы в полиэфирах на основе 4–гидроксibenзойной кислоты / Д.В. Карбушева, А.Т. Биктагиров, Д.В. Кочемасова, С.В. Гришин, А.И. Ахметшина, Л.К. Каримова, Т.Р. Дебердеев // III Международная научно–техническая конференция «Минские научные чтения–2020»: Сборник тезисов докладов. – 2020. – Т.2. – С. 123–126.

153. Гришин С.В. Амфотропное поведение олигоэфиров на основе 4–гидроксibenзойной кислоты / Гришин С.В., Карбушева Д.В., Каримова Л.К., Дебердеев Т.Р., Дебердеев Р.Я. // Вестник технологического университета. –2023. №6 –С.10–14.

154. Гришин С.В. Изучение надмолекулярной структуры полиэфира на основе 4–гидроксibenзойной кислоты / С.В. Гришин, Д.С. Веденеев, Л.К. Каримова, А.И. Ахметшина., Т.Р. Дебердеев // Сборник работ всероссийской научной конференции «Актуальные проблемы науки о полимерах-2020». – 2020. – С. 21.

155. Гришин С.В. Исследование мезоморфных свойств ароматических полиэфиров на основе 4–гидроксibenзойной кислоты / С.В. Гришин, А.И. Ахметшина, Л.К. Каримова, Т.Р. Дебердеев, Р.Я. Дебердеев // XXVI Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем»: Сборник тезисов докладов. – 2020. – С 54–55.

156. Ахметшина А.И. Жидкокристаллические термотропные полиэфиры с мезогенными фрагментами на основе п–оксибензоила / А.И. Ахметшина, Э.К. Игнатъева, Т.Р. Дебердеев, Л.К. Каримова, Ю.Н. Юминова, А.А. Берлин, Р.Я. Дебердеев // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2019. – №5. – С. 2–11.

157. Deberdeev T.R. Experimental investigation on the thermal resistance of thermotropic aromatic oligoesters / T.R. Deberdeev, L.K. Karimova, D.V. Kochemasova, S.V. Grishin, A.A.

Shinkarev, A.I. Akhmetshina // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – V. 887. – №1. – P.1–5.

158. Deberdeev T.R. Effect of the synthetic strategy on the properties of liquid crystalline oligoesters / T.R. Deberdeev, L.K. Karimova, A.I Akhmetshina, S.V. Grishin, N.R. Galikhmanov, R.Ya. Deberdeev // Chemistry of Organoelement Compounds and Polymers. – 2019. – P. 286.

159. Deberdeev T.R. Жидкокристаллические полиэфиры в качестве термостойких конструкционных материалов / T.R. Deberdeev, L.K. Karimova, A.I. Akhmetshina, S.V. Grishin., N.R. Galikhmanov, R.Ya. Deberdeev, E.K. Ignat'yeva // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Сборник тезисов докладов. – 2019. – Т.2, – С. 71.

160. Гришин С.В. Мезоморфные свойства сополиэфиров на основе 4-гидроксibenзойной кислоты / С.В. Гришин, Д.В. Кочемасова, Л.К. Каримова, Д.С. Веденеев, Т.Р. Дебердеев // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов–2020»: эл.сборник. – 2020.

161. Дебердеев Т.Р. Перспективные жидкокристаллические полимеры для композиционных материалов и технологий аэрокосмической отрасли / Т.Р. Дебердеев, Л.К. Каримова, Ахметшина А.И., Гришин С.В. // III Международная научно-техническая конференция «Минские научные чтения–2020»: Сборник тезисов докладов. – 2020. – Т.3. – С. 3–8.

162. Kaeriyama K., Kouyama S., Sekita M., Nakayama T., Tsukahara Y., Macromolecular Rapid Communications, 20, 2, 50–54 (1999).

163. Ali Jannesari, S. Reza Ghaffarian, Majid Abdouss, Faramarz Afshar Taromi, Naser Mohammadi, Behrouz Ranjbarfar, Zahra Ranjbar, Iranian Polymer Journal 13, 2, 121-130 (2004).

164. Гришин С.В. Мезоморфные свойства новых ароматических олигоэфиров с 1,5-диоксинафталиновыми звеньями / С.В. Гришин, А.И. Ахметшина, Л.К. Каримова, Т.Р. Дебердеев // XXVIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов–2021»: эл.сборник. – 2021.

165. Гришин С.В. Мезоморфные свойства новых ароматических олигоэфиров с 1,5-диоксинафталиновыми звеньями / С.В. Гришин, Л.К. Каримова, А.И. Ахметшина, Т.Р. Дебердеев // Сборник трудов Всероссийской научной конференции «Актуальные проблемы науки о полимерах–2021». – 2021. с. 31.

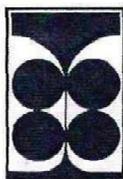
166. Varshney Sunil K. Liquid crystalline polymers: a novel state of material / Sunil K. Varshney // Journal of Macromolecular Science, Part C. – 1986. - V.26. - №4. - P. 551-650.

167. Дебердеев Т.Р. Ароматические полиэфиры и полиэфирамиды на основе дифеновой кислоты и их свойства / Т.Р. Дебердеев, А.И. Ахметшина, Л.К. Каримова, С.В. Гришин // Сборник

БГУ конференции «Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров». – 2022. – С. 88–89.

168. Гришин С.В. Термотропные олигоэфиры на основе 4,4'-оксибисбензойной кислоты и 1,5-дигидроксинафталина / С.В. Гришин, Д.В. Карбушева, Л.К. Каримова, Т.Р. Дебердеев // III Всероссийская научная конференция (с международным участием) преподавателей и студентов ВУЗов «Актуальные проблемы науки о полимерах»: Сборник тезисов. – 2023. – С.70.

ПРИЛОЖЕНИЕ



Акционерное общество «Межотраслевой институт переработки пластмасс – НПО «Пластик»

ОГРН 1027700043018, ИНН 7730108440, КПП 773001001

**121059, г. Москва, Бережковская наб., д. 20, стр.10,
тел.8(499)240-64-85**

«Утверждаю»

Генеральный директор АО
«МЕЖОТРАСЛЕВОЙ ПЛАСТИК»

Головатенко И.Н.
НПО ПЛАСТИК
06.08.2023

Акт

о внедрении жидкокристаллического материала на основе полиэфиров

Настоящий акт составлен в том, что на предприятии АО «МИПП НПО «ПЛАСТИК» на основании диссертационной работы Гришина С.В. опытно внедрены в производство жидкокристаллические полиэферы 4-гидроксibenзойной кислоты. Материал разработан на кафедре Технологии переработки полимеров и композиционных материалов Казанского национального исследовательского технологического университета (руководитель работы Дебердеев Т.Р.).

Изготовлены экспериментальные пленки толщиной $30 \pm 1,5$ микрон методом плоскощелевой экструзии. Полученные пленки проявляют анизотропные диэлектрические свойства, обусловленные наличием жидкокристаллического состояния во время переработки.

Данные материалы соответствуют заявленным эксплуатационным требованиям и экспериментально использованы для производства печатных плат, прецизионных изделий, деталей для микроэлектроники, эксплуатация которых происходит при повышенных температурах. После завершения опытных испытаний изделий будет рассмотрен вопрос использования указанных материалов в производстве.

Исполнители:

Зав. лабораторией

Мараховский К.М.

Инженер

Головатенко М.В.