

Синтез, структура и термические свойства полиарилатов на основе 2,5-фурандикарбоновой кислоты

Synthesis, structure, and thermal properties of polyarylates based on 2,5-furandicarboxylic acid

В.А. КЛУШИН¹, Д.С. ПЕТРЕНКО², Т.М. ЮРЬЕВА², А.А. ПЕТРЕНКО¹, А.А. УЛЬЯНКИНА²

V.A. KLUSHIN¹, D.S. PETRENKO², T.M. YURIEVA², A.A. PETRENKO¹, A.A. ULYANKINA²

¹ Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону, Россия

² Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, Новочеркасск, Россия

¹ Don State Technical University, Rostov-on-Don, Russia

² Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), Novocherkassk, Russia

anya-barbashova@yandex.ru

В работе исследована возможность получения термостойких полиарилатов (ПАР) с использованием 2,5-фурандикарбоновой кислоты (ФДКК) в качестве биовозобновляемого аналога терефталевой кислоты. Синтез серии ПАР осуществляли методом низкотемпературной межфазной поликонденсации на основе дихлорангидрида ФДКК и различных бисфенолов, в том числе резорцина, гидрохинона, фенолфталеина (ФФ) и бисфенола А (БФ).

Структура полученных полимеров подтверждена методами инфракрасной (ИК) спектроскопии и спектроскопии ядерного магнитного резонанса (¹H ЯМР), которые свидетельствуют о формировании сложноэфирных связей с сохранением фуранового цикла в основной цепи. Методом термогравиметрии (ТГ) установлено, что температуры начала деструкции (T_{10}) исследуемых ПАР варьируются в диапазоне от 274°C до 357°C, что сопоставимо с характеристиками традиционных нефтехимических ПАР. Показано, что выбор фенола критически определяет физико-химические свойства материалов. Использование ФФ обеспечивает наивысшую термостойкость $T_{пл} = 270\text{--}280\text{ }^{\circ}\text{C}$, в то время как ПАР на основе бисфенола А (БФ) демонстрирует оптимальное сочетание термостойкости и технологичности для переработки из расплава. Полученные результаты открывают перспективы создания экологичных суперконструкционных термопластов для высокотехнологичных отраслей промышленности.

Ключевые слова: полиарилаты, 2,5-фурандикарбоновая кислота, растительная биомасса, межфазная поликонденсация, бисфенол, термостойкость

The paper investigates the possibility of obtaining heat-resistant polyarylates (PAIRS) using 2,5-furandicarboxylic acid (FDCC) as a bio-renewable analogue of terephthalic acid. The synthesis of a series of PAIRS was carried out by low-temperature interfacial polycondensation based on FDCC dichloranhydride and various bisphenols, including resorcinol, hydroquinone, phenolphthalein (FF) and bisphenol A (BP).

The structure of the synthesized polymers was validated through infrared (IR) spectroscopy and nuclear magnetic resonance (¹H NMR) spectroscopy, demonstrating the establishment of intricate ester bonds while maintaining the integrity of the furan ring within the main chain. The thermogravimetric method (TG) revealed that the onset degradation temperatures (T_{10}) of the PAR examined range from 274 to 357°C, aligning closely with the properties of conventional petrochemical PAR. The selection of phenol has been demonstrated to significantly influence the physicochemical characteristics of the materials. The application of PP guarantees exceptional thermal stability ($T_m = 270\text{--}280\text{ }^{\circ}\text{C}$), whereas BP-based PAR exhibits an ideal balance of thermal stability and processability from the melt. The results achieved pave the way for developing sustainable super-structural thermoplastics tailored for advanced technological sectors.

Keywords: polyarylates, 2,5-furandicarboxylic acid, plant biomass, interfacial polycondensation, bisphenol, thermal stability

DOI: 10.35164/0554-2901-2026-03-25-29

Введение

Современный этап развития высокотехнологичных отраслей промышленности от аэрокосмического сектора до микроэлектроники характеризуется резким ростом требований к конструкционным материалам [1]. В условиях экстремальных термических нагрузок, воздействия агрессивных химических сред и необходимости минимизации массы изделий традиционные полимеры общего назначения уступают место специальным термопластам. Особое место в этом ряду занимают полиарилаты (ПАР) – класс полностью ароматических сложных полиэфиров, сочетающих в себе уникальный комплекс эксплуатационных характеристик, таких как высокая химическая стойкость, термическая стабильность, высокая прочность и модуль упругости [2]. Более того, низкая полярность сложноэфирной связи по сравнению с имидным циклом обеспечивает ПАР низкую диэлектрическую проницаемость, что открывает широкие перспективы их применения в устройствах беспроводной связи нового поколения [3].

Историческая веха промышленного освоения данных материалов была заложена в 1973 году компанией Unitika (марка U-100), что инициировало масштабную коммерциализацию ПАР ведущими химическими концернами, такими как Bayer, Isovolt и Celanese [2]. Химическая природа ПАР как продуктов поликонденсации двухатомных фенолов и дикарбоновых кислот позволяет управлять их свойствами через молекулярный дизайн основной цепи [4, 5]. Использование различных изомеров и мостиковых групп дает возможность варьировать структуру от жесткоцепной кристаллической, обладающей исключительной термостойкостью, до аморфной, пригодной для переработки стандартными методами литья и экструзии.

Несмотря на технологическую зрелость производства ПАР, традиционно используемые в их синтезе терефталевая (ТФК) и изофталевая (ИФК) кислоты являются продуктами невозобновляемого нефтехимического синтеза. В условиях истощения ископаемых ресурсов и ужесточения экологических норм критически

важным становится переход на биогенное сырье. В этом контексте 2,5-фурандикарбоновая кислота (ФДКК), получаемая из растительных полисахаридов через стадию образования 5-гидроксиметилфурфуrolа, рассматривается как наиболее перспективный «зеленый» аналог фталевых кислот [6]. Ранее в наших работах была продемонстрирована возможность применения ФДКК в качестве мономера для получения широкого спектра полимеров, включая ненасыщенные полиэфиры [7, 8], полиуретаны [9] и алкидные смолы [10]. Целью настоящей работы было изучение возможности применения ФДКК для синтеза ПАР с высокими эксплуатационными характеристиками и оценка влияния природы фенольного компонента, в том числе резорцина (РЦ), гидрохинона (ГХ), фенолфталеина (ФФ) и бисфенола А (БФ), на комплекс физико-химических характеристик получаемых полимеров.

Известно, что ПАР могут быть получены различными методами: прямым взаимодействием дикарбоновых кислот с двухатомными фенолами (метод I), ацидолизом диацетатов фенолов (метод II), переэтерификацией эфиров кислот (метод III) или с использованием хлорангидридов дикарбоновых кислот в качестве наиболее активных реагентов (метод IV) [4]. С учётом высокой термической чувствительности фуранового цикла к повышенным температурам [11], характерным для методов I–III, наиболее предпочтительным для синтеза ПАР является хлорангидридный метод (низкотемпературная поликонденсация в растворе). Данный подход позволяет эффективно ингибировать процессы термической деградации фуранового фрагмента, обеспечивая высокую чистоту и структурную регулярность целевых макромолекул.

Экспериментальная часть

Синтез дихлорангидрида 2,5-фурандикарбоновой кислоты (ДХА ФДКК). На первом этапе работы проводили синтез ДХА ФДКК по модифицированной методике. В круглодонную колбу объёмом 100 мл, оснащённую магнитной мешалкой и обратным холодильником, загружали 10,0 г (0,06 моль) ФДКК, после чего при постоянном перемешивании медленно добавляли 9,7 мл (0,013 моль) свежеперегнанного тионилхлорида (SOCl_2). Реакционную смесь нагревали на масляной бане до 40°C , после чего вводили каталитическое количество безводного диметилформамида (ДМФА) (1,0 масс.% по отношению к SOCl_2) при постоянном перемешивании (400 об/мин). Затем температуру повышали до температуры кипения тионилхлорида (76°C) и выдерживали систему при данной температуре до полного завершения реакции, критерием которого служило гомогенизация и обесцвечивание реакционного раствора. По завершении процесса избыток тионилхлорида удаляли путем отгонки при пониженном давлении. К полученному кубовому остатку добавляли 10–15 мл метилхлорида (CH_2Cl_2) и подвергали кристаллизации при пониженной температуре (минус 18°C). Выпавший осадок желтоватого цвета отфильтровывали на воронке Бюхнера. Для достижения высокой степени чистоты продукт подвергали перекристаллизации из н-гептана (в соотношении 1 г продукта на 50 мл растворителя) при нагревании с обратным холодильником. Последующее охлаждение раствора до минус 18°C приводило к выпадению белых иглообразных кристаллов ДХА ФДКК.

Синтез ПАР методом межфазной поликонденсации. Синтез серии ПАР осуществляли на границе раздела фаз «вода – органический растворитель». Общая схема синтеза ПАР на основе ФДКК представлена на рис. 1.

Методика проведения процесса заключалась в следующем: в круглодонную колбу объёмом 150 мл, оснащённую магнитной мешалкой, помещали навеску ДХА ФДКК и растворяли её в 50 мл бензола (органическая фаза). Параллельно в химическом стакане готовили водную фазу: двухатомный фенол (резорцин, гидрохинон, фенолфталеин или бисфенол А) и эквивалентное количество гидроксида натрия растворяли в 50 мл дистиллированной воды. Образование ярко окрашенного (в случае фенолфталеина – красно-фиолетового) раствора свидетельствовало о переходе фенола в активную форму водорастворимого фенолята. Водный раствор фенолята при интенсивном перемешивании приливали к бензольному раствору ДХА ФДКК. В ходе взаимодействия на границе раздела фаз наблюдалось мгновенное образование ПАР, выпадающего в осадок в виде мелкодисперсного порошка (цвет варь-

ировался от белого до светло-серого в зависимости от используемого бисфенола). Реакцию продолжали до полного обесцвечивания реакционной среды, что служило индикатором истощения реакционноспособных групп и завершения процесса формирования макромолекул. По окончании синтеза образовавшийся полимер отделяли от маточника фильтрованием на воронке Бюхнера. Полученный осадок подвергали многократной промывке дистиллированной водой до нейтрального значения pH фильтрата. Очищенный ПАР переносили в чашки Петри и подвергали предварительной сушке на воздухе, а затем в вакуумном сушильном шкафу до достижения постоянной массы. Для удобства интерпретации результатов была принята буквенная кодировка синтезированных полиарилатов, основанная на природе используемого бисфенольного компонента, где ГХ – гидрохинон, РЦ – резорцин, ФФ – фенолфталеин, БА – бисфенол А. Соотношения исходных реагентов для каждого синтеза приведены в табл. 1.

Таблица 1. Условия синтеза и выход ПАР на основе ФДКК.

Образец	m (фенола), моль	M (ДХА ФДКК), моль	N (NaOH), моль	Выход, %
ПАР-ГХ	0,0052	0,0052	0,0104	62
ПАР-РЦ	0,0052	0,0052	0,0104	64
ПАР-ФФ	0,0052	0,0052	0,0104	63
ПАР-БА	0,0052	0,0052	0,0104	62

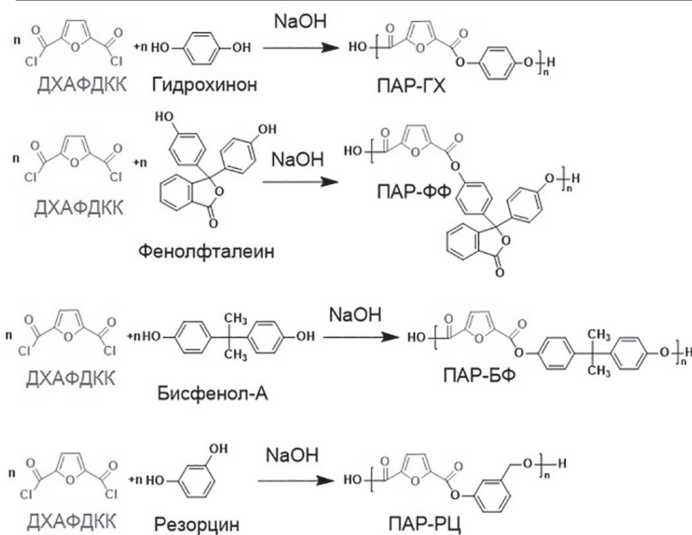


Рис. 1. Общая схема синтеза ПАР на основе ФДКК.

Химическое строение синтезированных ПАР подтверждали методом ИК-спектроскопии на спектрометре WQF-530 (BFRL, Китай). Спектры регистрировали в диапазоне волновых чисел $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} с использованием метода нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Количество сканирований для каждого образца составляло не менее 32. Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker Avance Neo (Bruker BioSpin AG, Швейцария) с рабочей частотой 300 МГц. В качестве растворителя использовали дейтерированный хлороформ (CDCl_3). Термическое поведение и показатели термостабильности полимеров исследовали методом термогравиметрии на термоанализаторе STA 449 F5 (Netzsch, Selb, Германия). Навески образцов массой 5–10 мг нагревали в токе гелия (подача – 70 мл/мин) со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ в температурном интервале от 30°C до 700°C .

Исследование структуры и свойств ПАР на основе ФДКК

ИК спектроскопия. Структура синтезированных ПАР была изучена методом ИК спектроскопии (рис. 2). Анализ данных подтверждает формирование сложноэфирных связей и сохранение гетероциклических фрагментов в основной цепи полимера. Интенсивные полосы примерно при 1730 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям карбонильных групп (C=O) в составе сложноэфирных фрагментов [12]. Подтверждением формирования связей C-O-C служат характерные пики при 1265 см^{-1} и 1167 см^{-1} [13, 12]. Присутствие этих полос, а также отсутствие выраженных полос поглощения в области выше 3200 см^{-1} , свидетельствуют об успешной поликонденсации с образованием ПАР. Пик около 1573 см^{-1} связан с валентными колебаниями C=C связей фура-

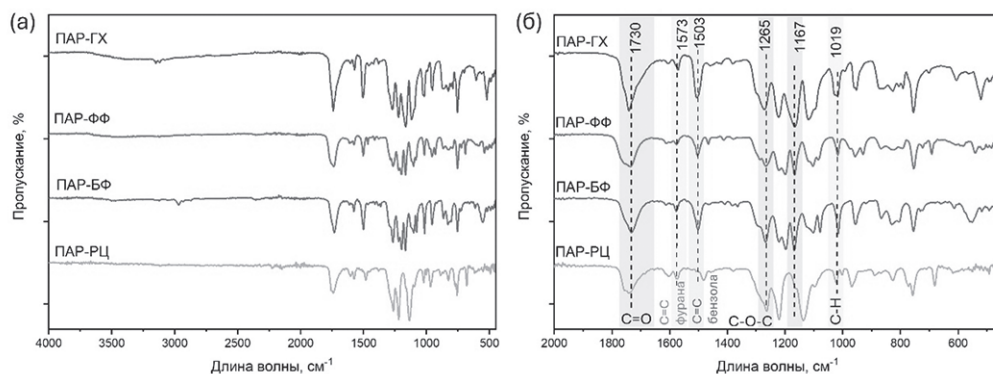


Рис. 2. ИК-спектры синтезированных ПАР на основе ФДКК: (а) полный спектр в диапазоне 4000–500 см⁻¹; (б) детальный вид области 2000–500 см⁻¹ с выделением основных характеристических полос поглощения.

нового кольца в полимерной цепи ПАР [14, 15]. Интенсивная полоса поглощения при 1503 см⁻¹, относимая к валентным колебаниям сопряженных углерод–углеродных связей (C=C) ароматического кольца, присутствует в ПАР-ГХ, ПАР-ФФ и ПАР-БФ, а в ПАР-РЦ ее интенсивность крайне мала, что может быть связано с мета-расположением гидроксильных групп в резорцине в отличие от других фенолов. Регистрируемый при 1019 см⁻¹ пик обусловлен плоскостными деформационными колебаниями ароматических связей C–H [16].

ЯМР спектроскопия. Подтверждение химического строения синтезированных ПАР проводилось методом ЯМР-спектроскопии (рис. 3–6). Для всех полученных образцов характерно наличие резонансных сигналов преимущественно в слабopольной (ароматической) области спектра, что обусловлено высокой степенью сопряжения макромолекул и отсутствием длинных алифатических фрагментов. Сигнал при $\delta = 2,51$ м.д. соответствует остаточным протонам дейтерированного растворителя (DMSO-d₆). Ключевым индикатором включения фуранового фрагмента в основную цепь является синглет в области $\delta = 7,71$ –7,75 м.д. (сигнал а), относящийся к эквивалентным протонам фуранового кольца в положениях 3 и 4. Резонансные сигналы протонов бензольных колец бисфенольных фрагментов наблюдаются в диапазоне $\delta = 6,62$ –8,09 м.д. и проявляются в виде мультиплетов различной сложности (сигналы b–f), соответствующих конкретному типу замещения (пара- или мета-) и влиянию соседних функциональных групп. Группа интенсивных сигналов в алифатической области, соответствующих шести протонам двух метильных групп ($\delta = 1,53$ –1,71 м.д., пик g) бисфенола А (рис. 5). Расщепление сигнала может быть связано с различным микроокружением метильных групп в полимерной цепи.

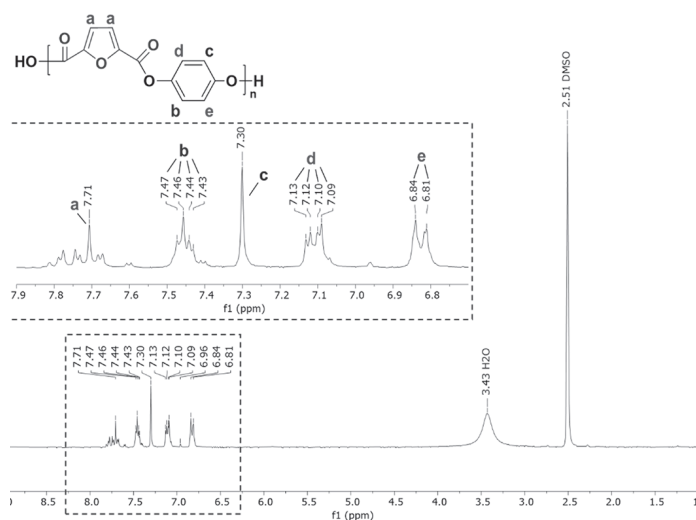


Рис. 3. ¹H ЯМР спектр образца ПАР-ГХ.

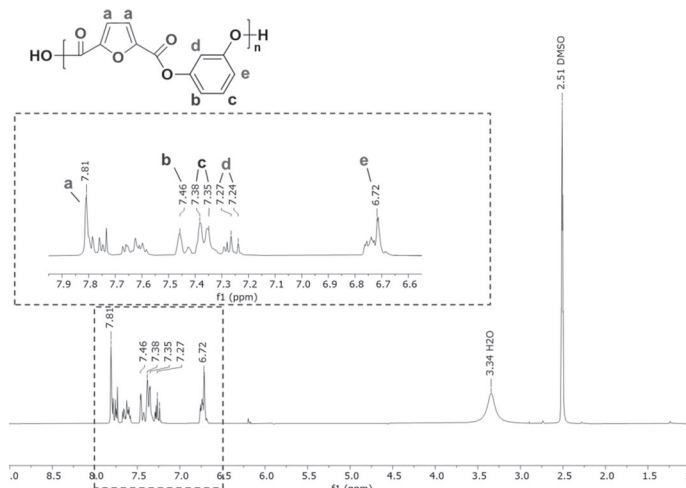


Рис. 4. ¹H ЯМР спектр образца ПАР-РЦ.

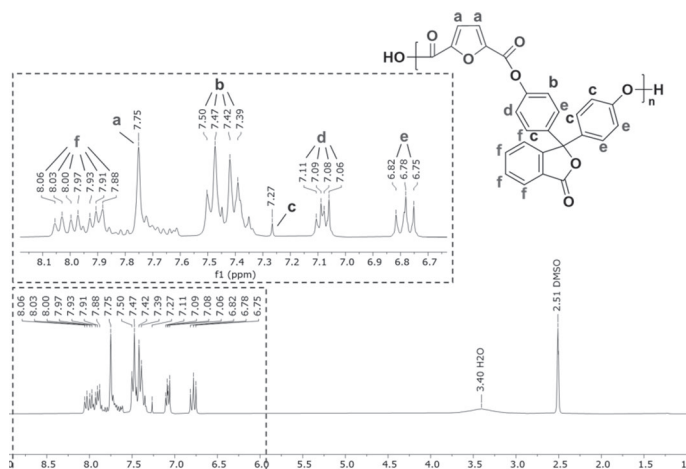


Рис. 5. ¹H ЯМР спектр образца ПАР-ФФ.

Ниже приведены подробные данные химических сдвигов для синтезированных полимеров:

ПАР-ГХ: ¹H ЯМР (300 МГц): 6,83 (д, J = 8,9 Гц, Н, СН) (=CH–), 7,11 (дд, J = 9,1; 3,3 Гц, 2Н, 2СН) (=CH–), 7,3 (с, Н, СН) (=CH–), 7,46 (м, J = 4,8 Гц, 2Н, 2СН) (=CH–), 7,71 (с, Н, СН) (ArCH=C<CO–).
 ПАР-РЦ: ¹H ЯМР (300 МГц): 6,72 (с, Н, СН) (=CH–), 7,25 (д, J = 8,0 Гц, 2Н, 2СН) (=CH–), 7,37 (д, J = 10,1 Гц, Н, СН) (=CH–), 7,46 (с, 2Н, 2СН) (=CH–), 7,81 (с, Н, СН) (ArCH=C<CO–).
 ПАР-ФФ: ¹H ЯМР (300 МГц): 6,78 (т, J = 4,4 Гц, 3Н, 3СН) (=CH–), 7,08 (дд, J = 8,7; 5,2 Гц, 2Н, 2СН) (=CH–), 7,27 (с, Н, СН) (=CH–), 7,41 (д, J = 8,5 Гц, 2Н, 2СН) (=CH–), 7,49 (д, J = 8,9 Гц, 2Н, 2СН) (=CH–), 7,75 (с, Н, СН) (ArCH=C<CO–), 7,85–8,09 (м, J = 7,5 Гц, 4Н, 4СН) (=CH–).

Таблица 2. Показатели термической стабильности и фазовых переходов синтезированных ПАР по данным ТГА/ДТГ.

Образец	T _{пл} , °C	T ₁₀ , °C	T ₃₀ , °C	T ₅₀ , °C	T _{max1} , °C	T _{max2} , °C	T _{max3} , °C	Остаток при 550°C, %
ПАР-РЦ	160–170	292	373	395	291	392	–	28,2
ПАР-ГХ	–	274	392	469	276	331	478	26,3
ПАР-ФФ	270–280	357	401	421	–	–	418	30,5
ПАР-БФ	200–210	344	413	433	–	344	430	23,9

ПАР-БФ: ^1H ЯМР (300 МГц) 1,62 (с, 3H, CH_3) ($-\text{CH}_3$), 1,71 (с, 3H, CH_3) ($-\text{CH}_3$), 6,66 (дд, $J = 13,9$; 8,3 Гц, 2H, 2CH) ($=\text{CH}-$), 7,01 (дд, $J = 17,9$; 8,3 Гц, 2H, 2CH) ($=\text{CH}-$), 7,22 (т, $J = 8,6$ Гц, 3H, 3CH) 7,27 (с, H, CH) ($=\text{CH}-$), 7,35 (д, $J = 8,5$ Гц, 2H, 2CH) ($=\text{CH}-$), 7,73 (с, H, CH) ($\text{ArCH}=\text{C}=\text{CO}-$).

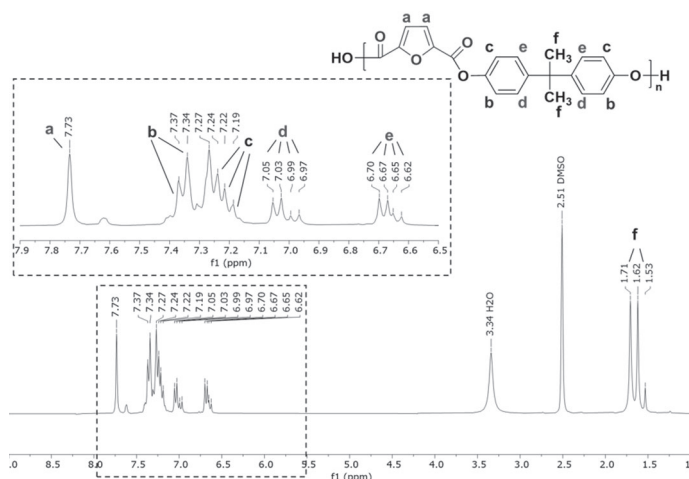


Рис. 6. ^1H ЯМР спектр образца ПАР-БФ.

Термическая стабильность

Термическое поведение синтезированных ПАР было изучено методом ТГ в инертной атмосфере (рис. 7).

Количественные характеристики деструкции и температуры фазовых переходов систематизированы в табл. 2. Согласно полученным данным, все образцы относятся к классу высокотермостойких полимеров, сохраняя стабильность вплоть до температур 270–350°C. Наиболее устойчивым к термическому воздействию оказался образец ПАР-ФФ, для которого температура потери 10% массы T_{10} составила 357°C, что обусловлено высокой жесткостью фталеидной группы. Для ПАР-БФ этот показатель составил 344°C. Наименьшую стойкость проявил образец ПАР-ГХ ($T_{10} = 274^\circ\text{C}$), что может быть связано с особенностями надмолекулярной упаковки паразамещенных цепей и деструкцией дефектных участков структуры на начальном этапе. Анализ ДТГ-кривых (рис. 7 б) позволил выявить многостадийный характер деструкции. Образцы ПАР-РЦ и ПАР-ГХ демонстрируют ранние пики потери массы ($T_{\text{max}1}$) в области 276–291°C. Однако ПАР-ГХ проявляет высокую стабильность на поздних стадиях разложения: пик $T_{\text{max}3}$ при 478°C указывает на формирование прочных карбонизованных структур. Напротив, ПАР-ФФ и ПАР-БА разлагаются преимущественно в высокотемпературной области (> 400°C), что свидетельствует о структурной однородности полимерной матрицы. Значительные величины коксового остатка при 550°C (от 23,9 до 30,5%) подтверждают высокую способность фуран-содержащих ПАР к карбонизации. Максимальный остаток у ПАР-ФФ коррелирует с наличием трех ароматических колец в элементарном звене, что является важным фактором для создания огнестойких материалов.

Температура плавления ($T_{\text{пл}}$) является ключевой характеристикой ПАР, которая определяет возможность их применения в качестве высокоэффективных инженерных термопластов. Высокие значения $T_{\text{пл}}$ являются следствием жесткости полимерной цепи и обеспечивают изделиям исключительную формоустойчивость при повышенных температурах эксплуатации. Материалы с высокими

показателями $T_{\text{пл}}$ сохраняют жесткость и прочность в экстремальных условиях, что является их основным конкурентным преимуществом. Однако высокая температура плавления ПАР накладывает определенные ограничения на процессы их переработки методами литья под давлением или экструзии. Близость значений $T_{\text{пл}}$ и температуры начала термического разложения требует контроля температурных режимов оборудования для предотвращения деструкции материала. Согласно полученным данным (табл. 2), образец ПАР-ФФ характеризуется наиболее высокой температурой плавления в ряду исследованных полимеров (от 270°C до 280°C).

Для образца ПАР-БФ значение $T_{\text{пл}}$ составило 200–210°C. Примечательно, что ПАР на основе гидрохинона (ПАР-ГХ) не проявляет классического фазового перехода плавления: из-за экстремально высокой жесткости цепи и сильных межмолекулярных взаимодействий его деструкция начинается раньше, чем достигается температура текучести. Это подтверждает статус ПАР-ГХ как наиболее термостойкого, но трудноперерабатываемого из расплава представителя синтезированной серии.

Таким образом, выбор бисфенольного компонента является определяющим фактором, диктующим как условия промышленной переработки, так и потенциальную область применения ПАР на основе ФДКК. Анализ полученных данных позволяет проследить четкую зависимость физико-химических свойств ПАР от структуры исходного бисфенола. Объемная и жесткая структура циклической лактонной группы ФФ ограничивает подвижность полимерных цепей. Этот фактор стерических затруднений приводит к значительному росту температур плавления, что обеспечивает высокую термостойкость ПАР-ФФ. В то же время ПАР-ГХ показывают наиболее низкие показатели начальной термической стабильности в сочетании с экстремально высокой жесткостью цепи. Такое сочетание характеристик делает переработку ПАР-ГХ через расплав практически невозможной, так как процессы термической деструкции инициируются раньше, чем полимер переходит в текучее состояние. Использование бисфенола А (ПАР-БФ) позволяет получать полимеры с умеренными температурами плавления, типичными для классических ПАР. Менее жесткая по сравнению с фенолфталеиновым фрагментом структура бисфенола А обеспечивает макромолекулам достаточную гибкость для эффективной переработки методами экструзии. Наименьшие значения температуры плавления зафиксированы для образцов на основе резорцина (ПАР-РЦ), что обусловлено «изогнутой» конфигурацией цепи при мета-замещении бензольного кольца, препятствующей плотной упаковке и кристаллизации полимера.

Выводы

Впервые продемонстрирована возможность использования ФДКК, полученной из возобновляемого растительного сырья, в качестве полноценной замены нефтехимическим фталевым кислотам для синтеза ПАР с высокими эксплуатационными характеристиками. Методами ИК и ^1H ЯМР-спектроскопии доказано формирование сложнотренированных связей и сохранение фуранового цикла в основной цепи. Установлено, что синтезированные ПАР обладают высокой термостойкостью, характерной для суперконструкционных пластиков. Температуры начала деструкции (T_{10}) варьируются в диапазоне от 274°C до 357°C. Высокие значения коксового остатка (до 30,5%) указывают на потенциальную огнестойкость полученных материалов. Использование фенолфталеина обеспечивает

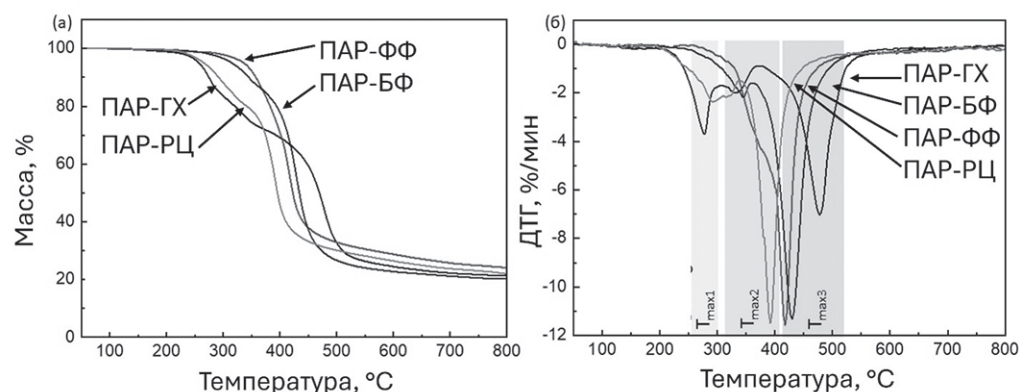


Рис. 7. Термический анализ ПАР на основе ФДКК: а) ТГ-, б) ДТГ-кривые.

максимальную жесткость цепи и термостойкость ($T_{пл}$ от 270°C до 280°C). Введение фрагментов бисфенола А позволяет достичь баланса между прочностью и перерабатываемостью ($T_{пл}$ от 200°C до 210°C). Применение гидрохинона ведет к созданию жестко-цепных кристаллических структур, деструкция которых начинается до достижения точки плавления, что затрудняет их переработку из расплава. Полученные материалы могут найти применение в авиакосмической отрасли и микроэлектронике в качестве термостойких диэлектриков и конструкционных элементов с низким экологическим следом.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, шифр FENN 2024–0003, «Разработка нового поколения композиционных и функциональных материалов» в лаборатории «Новые композиционные и функциональные материалы со специальными свойствами».

Исследования методами ТГ и ЯМР проведены с использованием оборудования ЦКП «Нанотехнологии» Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) имени М.И. Платова.

Литература

1. Cai S., Deng X., Beiyuan J. [и др.] Review of synthetic polymer-based thermal insulation materials in construction and building // *Journal of Building Engineering*. 2024. Т. 97. P. 110846. DOI: 10.1016/j.jobe.2024.110846.
2. Wang Z., Long X., Yao W. [и др.] Study on the kinetics and mechanism of thermal decomposition of bisphenol A-type polyarylates // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2025. Т. 188. P. 107040. DOI: 10.1016/j.jaap.2025.107040
3. Zhang Y., Yan G.-m., Yang J. [и др.]. Synthesis and properties of novel polyarylates containing furan pendent groups and reversibly cross-linked structure. // *Polymer*. 2025. Т. 319. P. 128018. DOI: 10.1016/j.polymer.2025.128018.
4. Vinogradova S.V., Vasnev V.A., Valetskii P.M. Polyarylates. Synthesis and properties. // *Russian Chemical Reviews*. 1994. Т. 63, N 10. P. 833–851. DOI: 10.1070/RC1994v063n10ABEH000121.
5. Zhang Y., Lei Z., Yan G.-m. [и др.] Syntheses and properties of novel polyarylates with ethyl units as a side group. // *Materials Today Communications*. 2021. Т. 28. P. 102643. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2021.102643.
6. Kashparova V.P., Chernysheva D.V., Klushin V.A. [и др.] Furan monomers and polymers from renewable plant biomass // *Russian Chemical Reviews*. 2021. Т. 90, N 6. P. 750. DOI: 10.1070/RCR5018.
7. Petrenko D., Klushin V., Zelenskaya A. [и др.] Natural fiber reinforced biomass-derived poly(ester-urethane-acrylate) composites for sustainable engineering applications // *Journal of Polymer Research*. 2022. Т. 29, N 12. P. 503. DOI: 10.1007/s10965-022-03342-6.
8. Клушин В.А., Петренко Д.С., Петренко А.А., Ульякина А.А., Смирнова Н.В. Полимерные композиционные материалы на основе связующего из возобновляемого сырья: влияние наполнителя на физико-механические свойства // *Пластические массы*. 2024. №1. С. 40–43. DOI: 10.35164/0554-2901-2024-01-40-43.
9. Petrenko D., Klushin V., Petrenko A. [и др.]. Sustainable polyurethanes from biomass-derived furanic polyols for adhesive applications // *Iranian Polymer Journal*. 2025. Т. 34, N 11. P. 1829–1839. DOI: 10.1007/s13726-025-01477-z.
10. Klushin V., Zubkov I., Petrenko D. [и др.]. Biorenewable FDCA-Based Alkyd Resins for More Sustainable Wood Coatings // *Polymers*. 2025. Т. 17, N22. P. 3022. DOI:10.3390/polym17223022.
11. Liu C. Su K., Li Z. Studies on FDCA pyrolysis by TG-FTIR-MS characterization and ReaxFF-MD simulation // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2024. Т. 183. P. 106790. DOI: 10.1016/j.jaap.2024.106790
12. Wang Z., Liu Y., Wang B. [и др.]. Study on the synthesis of soluble copolymer polyarylate from asymmetric bisphenol A derivative (2,2-bis(4-hydroxyphenyl)butane/9,9-bis(4-hydroxyphenyl)fluorene) monomer // *Journal of Applied Polymer Science*. 2023. Т. 140, N 28. P. e54044. DOI: 10.1002/app.54044.
13. Liu P., Zeng L., Ye G., [и др.]. Bisphenol A-based co-polyarylates: synthesis, properties and thermal decomposition mechanism // *Journal of Polymer Research*. 2013. Т. 20, N10. P. 279. DOI: 10.1007/s10965-013-0279-1.
14. Bouyahya C., Patricio R., Paço A., [и др.]. Isosorbide and 2,5-Furandicarboxylic Acid Based (Co)Polyesters: Synthesis, Characterization and Environmental Degradation // *Polymers*. 2022. Т. 14. P. 3868. DOI: 10.3390/polym14183868.
15. Gálvez O., Toledano O., Hermoso F. J., [и др.]. Inter and intra molecular dynamics in poly(trimethylene 2,5-furanoate) as revealed by infrared and Broadband Dielectric Spectroscopies // *Polymer*. 2023. Т. 268. P. 125699. DOI: 10.1016/j.polymer.2023.125699.
16. Fang J., Long Y., Feng X., [и др.]. Effect of FDCA content on the properties of bio-based polyester polyols and reactive polyurethane hot-melt adhesives // *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2026. Т. 149. P. 104359. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2026.104359.